ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

1. BAND, HEFT 1/2

MIT 72 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1928

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7a.

Chemistry
Harr.
11-6-28
ant.

Zur Einführung.

Unseren Lesern wie der Gesamtheit der Fachgenossen legen wir heute den ersten Band einer neuen Abteilung unserer Zeitschrift vor Die Gründe, die uns zu dieser Umgestaltung bewogen haben, sind die folgenden:

Die Forschung auf dem in unserer Zeitschrift gepflegten Grenzgebiet hat eine Entwicklung genommen, welche dieses in zwei Teile zu spalten droht, eine physikalische Chemie des Chemikers und eine solche des Physikers. Wenigstens gilt das für gewisse Gruppen innerhalb unseres Arbeitsgebiets. Die Gefahr ist gering für die chemische Thermodynamik, für die Anwendungen der kinetischen Theorie im allgemeinen, für die Elektrochemie und einiges Weitere. Hier ist das, was die Physik unserer Wissenschaft zu geben hat, Gemeingut der Physikochemiker geworden, und was an chemischem Material hierher gehört, das ist dem Physiker vertraut, der auf diesen Gebieten arbeitet — hier braucht an unseren Publikationsorganen nichts geändert zu werden.

Anders ist es bei den Fragen, die heute aktuellste Gegenstände der Forschung sind: die Probleme des Atombaus, des Zusammenschlusses der Atome zur Molekel, der intimeren Vorgänge bei der Entstehung der Spektren, bei photochemischen und rein chemischen Umsetzungen, sie alle sind in ihrer physikalischen Seite in so starkem Fluss, dass es für die Physikochemiker fast unmöglich ist, diese Wandlungen zu verfolgen, sie alle sind so reich an chemischen Einzeltatsachen und Einzelerscheinungen, dass es für die Physiker ebenso schwierig ist, diese zu kennen und zur Kritik und zur Ausgestaltung ihrer Theorien im gegebenen Augenblick heranzuziehen. Auf diesen Gebieten haben wir eine physikalische und eine chemische Richtung der Forschung, eine Zersplitterung, wo nur engste Vereinigung eine volle Ausnutzung der Energie der Forschungsarbeiten gewährleisten kann.

Hier soll die Umgestaltung unserer Zeitschrift helfen und zwar auf einem Wege, der allerdings zunächst nicht nach Sammlung aussieht. Wir wollen die Zeitschrift in Zukunft in zwei Teile zerlegen, die jeder für sich bezogen werden können. Der erste soll die Gebiete umfassen, für die eine Wandlung unnötig erscheint. Er ist für denselben Leserkreis bestimmt, den die Gesamtzeitschrift jetzt besitzt, für die zünftigen Physikochemiker und für die Physiker und Chemiker,

die sich für diese Gebiete interessieren und in ihnen arbeiten. Es erscheint demgemäss unverändert und ohne Unterbrechung der bisherigen Bandfolge.

Der zweite Teil soll die Chemie der Elementarprozesse und den Aufbau der Materie behandeln. Er wendet sich natürlich zunächst an den alten Leserkreis der Zeitschrift, aber darüber hinaus an die Physiker experimenteller wie theoretischer Richtung, welche diese Probleme behandeln und denen wir hoffen, auf diesem Wege die einschlägigen Arbeiten der Physikochemiker vorführen zu können, wie wir wünschen umgekehrt ihre Arbeiten auch ins Lager der Chemiker zu leiten. In diesem zweiten Teil unserer Zeitschrift hoffen wir die Sammelstelle schaffen zu können, welche Physiker und Chemiker vereint zu gemeinsamer Arbeit an diesen Grundfragen beider Wissenschaften.

Das vorliegende erste Doppelheft gibt ein Bild unserer Pläne dar; es bringt eine Reihe von Abhandlungen, welche den laufenden Eingängen der letzten Monate entnommen sind. Es ist aber beabsichtigt, in der Folge auch zusammenfassende Berichte über einzelne Arbeitsgebiete aufzunehmen, um dadurch das gegenseitige Verständnis zu fördern und für die Arbeiten der anderen Abteilung Interesse zu wecken. In diesen Berichten sollen insbesondere die neuesten atomphysikalischen Arbeiten, welche wegen ihres grossen mathematischen Aufwandes fast zu einer Geheimwissenschaft geworden sind, weiteren Kreisen zugänglich gemacht werden.

In die Redaktion sind neben den bisherigen Herausgebern M. Bodenstein und C. Drucker die Herren G. Joos-Jena und F. Simon-Berlin eingetreten, und zahlreiche Fachgenossen, deren Namen das Titelblatt verzeichnet, haben sich freundlichst bereit erklärt, unsere Bestrebungen zu unterstützen.

Berlin, Jena, Leipzig im September 1928.

Herausgeber und Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Über hochverdünnte Flammen. I.

Flammen im einfachen Rohr. Vorläufige Analyse des Reaktionsmechanismus. Reaktionsgeschwindigkeit, Leuchtvorgang.

Von

H. Beutler und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Beim Zusammenströmen von Gasen hoher Reaktionsfähigkeit und geringer Dichte im Vakuum entstehen „hochverdünnte Flammen". Es werden Alkalimetalldämpfe mit Halogenen (bzw. Halogenverbindungen) zur Umsetzung gebracht, wobei die Reaktionspartner etwa 10^{-3} mm *Hg*-Druck haben. Aus der Verteilung des Alkalihalogenidniederschlags längs des zylindrischen Reaktionsrohrs ist die Reaktionsgeschwindigkeit berechenbar. Die auftretende Lichterscheinung ist eine Chemiluminescenz, sie lässt auf den Reaktionsablauf schliessen. Besonders werden die Reaktionen $Na + Cl_2$ und $Na + J_2$ quantitativ untersucht. Es ergibt sich, dass primär die Umsetzung $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ bei jedem Stosse mit etwa 10fachem Querschnitt stattfindet; die so entstandenen *Cl*-Atome (bzw. *J*-Atome) reagieren in sekundärer Weise mit Na_2; $Na_2 + Cl = NaCl + Na$. Das entstandene $NaCl$ ist sehr energiereich und regt durch Stoss unbeteiligte *Na*-Atome zur Emission an.

Die Reaktion von Alkalimetallen im Dampfzustand mit gasförmigen Halogenen und Halogenidverbindungen ist in den letzten Jahren nach dem Vorgang von Haber und Zisch[1]) mehrfach der Gegenstand näherer Untersuchung geworden. Haber und Zisch und später Fränz und Kallmann[2]) hatten solche Umsetzungen in Stickstoff von Atmosphärendruck herbeigeführt; von den Verfassern[3]) wurde die Reaktion ins Vakuum übertragen und in dieser Form weiterhin in bezug auf spektrale Emission von Ljalikov und Terenin[4]), den Verfassern[5]) und von Beutler und Josephy[6]), bezüglich Lichtstärkeerhöhung von Bogdandy und Polanyi[5]), bezüglich der *D*-Linienbreite

[1]) F. Haber und W. Zisch, Z. Physik **9**, 302. 1922. [2]) H. Fränz und H. Kallmann, Z. Physik **34**, 924. 1925. [3]) H. Beutler und M. Polanyi, Naturwiss. **13**, 711. 1925. [4]) K. Ljalikow und A. Terenin, Naturwiss. **14**, 83. 1926. Z. Physik **40**, 107. 1926. [5]) H. Beutler, St. v. Bogdandy und M. Polanyi, Z. Physik **47**, 379. 1928. [6]) H. Beutler und B. Josephy, Naturwiss. **15**, 540. 1927.

von Hasche, Polanyi und Vogt[1]) untersucht. Kürzlich hat V. Kondratjew[2]) einige Reaktionen behandelt.

Diese Notiz gibt im Auszug jene Ergebnisse unserer ausführlicheren in der Z. Physik[3]) erschienenen Abhandlung wieder, deren Kenntnis zum leichteren Verständnis der nachfolgenden Arbeiten dienlich erscheint. Bezugnahme auf die frühere Arbeit erfolgt durch die Buchstaben (Z. Ph.).

Es entstehen flammenartige Erscheinungen, wenn zwei Gase von besonders grossem Reaktionsvermögen bei Drucken von 0·001 mm bis 0·01 mm im Vakuum zusammengeführt werden. So wurden Dämpfe einerseits der Alkalimetalle, Na und K, andererseits der Halogene, flüchtiger Halogensalze, sowie der Halogenwasserstoffe als Reaktionspartner gewählt.

Die beiden Gasströme, die in der Flamme zusammenfliessen und verzehrt werden, dringen um so tiefer ineinander ein, je langsamer die Umsetzung vor sich geht. Wenn die Gasdrucke so gering sind, dass die mittlere Weglänge mehrere Zentimeter beträgt, so wird die Flamme auch dann noch mehrere Zentimeter lang sein, wenn jeder Zusammenstoss zur Umsetzung führt. Die Länge der hochverdünnten Flammen steht also in Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit und liefert infolge der hohen Verdünnung auch noch für die denkbar schnellsten Umsetzungen eine der Messung zugängliche Grösse zu deren Bestimmung.

Die Länge der Flamme wurde auf zwei Arten gekennzeichnet: Durch die Abscheidung des gebildeten Alkalihalogenids und die Verteilung des bei der Reaktion auftretenden Lichts längs der Reaktionszone. Die Untersuchung dieser beiden Verteilungskurven bildet den Hauptinhalt der vorliegenden Mitteilung.

Ausführlicher untersucht wurden Flammen von $Na + Cl_2$ und von $Na + J_2$. Daher beziehen wir uns in der Folge zunächst auf diese Stoffe. Die Flamme wurde in einem evakuierten geheizten Glasrohr von etwa 1 m Länge und 3 cm Weite erzeugt, in das von einem Ende der Natriumdampf, vom anderen das Halogen (Cl_2 oder J_2) zugeführt wurde (Fig. 1). Bei Einströmungsdrucken von etwa 0·01 mm bildet sich im Rohre eine leuchtende Reaktionszone von 10 bis 20 cm Länge aus, die den Zustrom der beiden Komponenten dauernd und vollständig verzehrt.

[1]) R. L. Hasche, M. Polanyi u. E. Vogt, Z. Physik 41, 583. 1927. [2]) V. Kondratjew, Z. Physik 45, 67. 1927. 48, 310. 1928. [3]) Z. Physik 47, 379. 1928.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit etwas verschiedener Anordnung ausgeführt (Fig. 2 und 3):

1. In ein Rohr von 3 cm lichter Weite wurden dicht aneinander anschliessende und der Rohrwand anliegende Glasringe von 2·75 cm lichter Weite eingefügt. Nach dem Brennen der Flamme wurden die

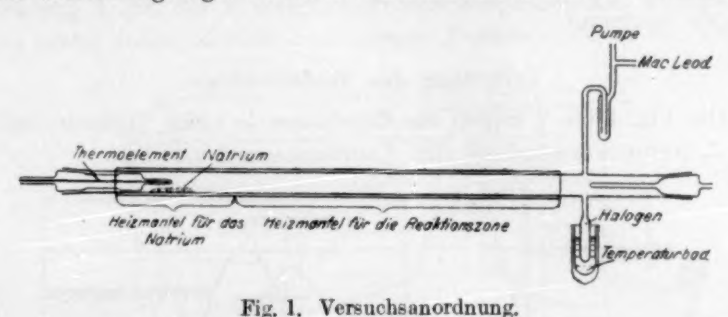


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Ringe herausgenommen und auf jedem einzeln durch Titration die Niederschlagsmenge bestimmt. Die Ringe waren je 2 (bzw. 3) cm lang.

2. In das Rohr von 3 cm lichter Weite wurde ein Glasstab von 1·4 cm Durchmesser axial eingeführt. Auf diesen als Träger waren

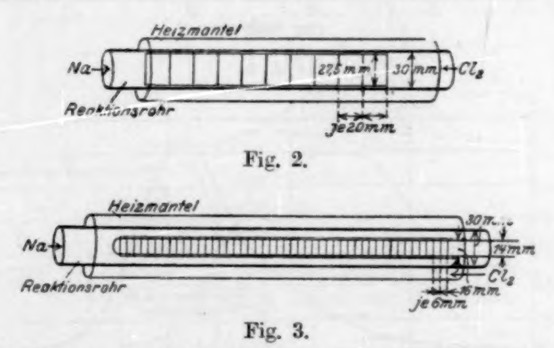


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Anordnung von Glasringen zur Bestimmung der Niederschlagsverteilung in der Flamme.

eng anpassende Glasringe von 6 mm Länge und 1 mm Wandstärke dicht aneinander schliessend aufgereiht worden, so dass sie einen Zylinder von 16 mm Durchmesser bilden. Der ringförmige Raum von 7 mm Radiendifferenz zwischen diesem Zylinder und dem Rohr dient der Strömung und der Reaktion der Gase. Nach dem Versuch nahm man den zentrisch eingesteckten Stab (mit den Ringen) heraus und be-

stimmte die auf den einzelnen Ringen niedergeschlagene Salzmenge mittels Titration.

Zur Bestimmung der Lichtverteilung entlang des Rohrs wurde die Flamme photographiert und die Schwärzungskurve der Platte mit Hilfe des registrierenden Mikrophotometers von P. P. KOCH und F. GOOS bestimmt.

Verteilung des Niederschlags.

Die Fig. 4 bis 7 zeigen die Ergebnisse je eines Versuchs mit Cl_2 und J_2 unter Verwendung der Anordnungen I und II.

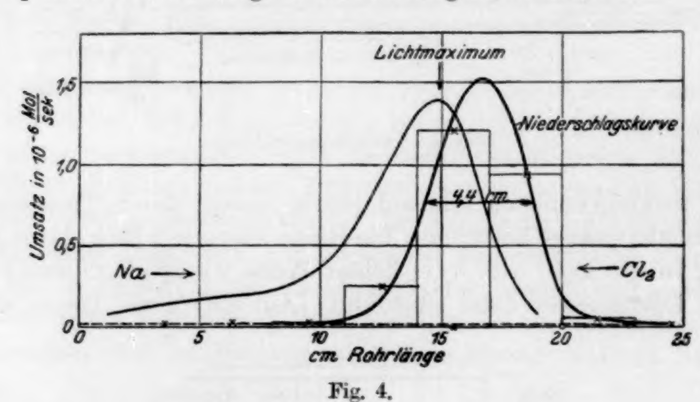


Fig. 4.

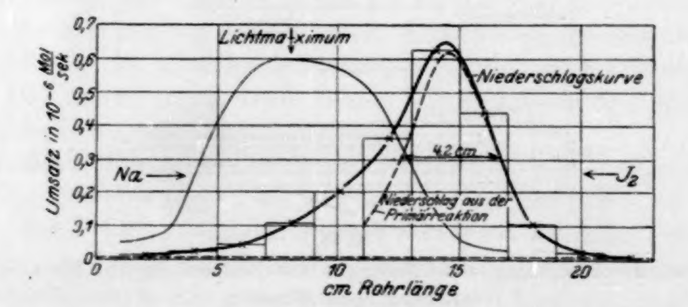


Fig. 5.

Fig. 4 und 5. Verteilung des Niederschlages und Schwärzungskurve der Chemilumineszenz. Das *Na* reagierte bei dem Versuch Fig. 4 mit Cl_2, Fig. 5 mit J_2. In Fig. 4 und 5 wurde Anordnung I benutzt.

Ein Fehler, der alle Werte der Kurven um einen geringen Betrag erhöht, entsteht dadurch, dass die Flamme vor ihrer Einstellung an eine bestimmte Stelle meist ein- bis zweimal durch das Rohr hindurch-

läuft. Die so entstandene dünne Niederschlagshaut, die nicht von der während des Versuchs ruhig brennenden Flamme herrührt, bringt man in Abzug, indem man die Kurve auf die etwas nach oben verschobene Abszisse bezieht, die in den Fig. 4 bis 7 punktiert eingetragen ist.

Man erkennt aus den Figuren, dass bei der zuerst verwendeten Anordnung I, bei der 2 und 3 cm breite Ringe benutzt wurden, die Kurve nicht durch so viele beobachtete Punkte gestützt ist, wie bei

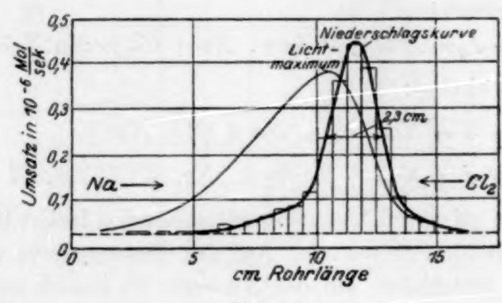


Fig. 6.

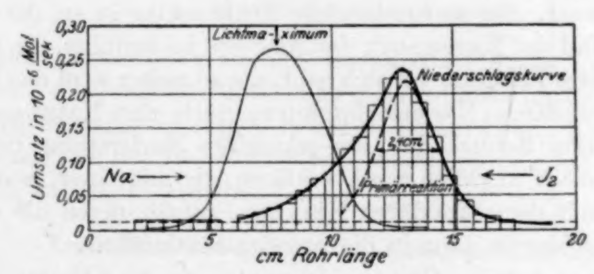


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. Verteilung des Niederschlages und Schwärzungskurve der Chemilumineszenz. Das *Na* reagierte bei dem Versuch Fig. 6 mit Cl_2, Fig. 7 mit J_2. In Fig. 6 und 7 wurde Anordnung II benutzt.

der später benutzten Anordnung II, die mit 6 mm langen Ringen arbeitet. Wir werden daher auf die letzteren Versuche grösseres Gewicht legen können.

Reaktionsfolge.

Es fällt sofort die Verschiedenheit auf, die zwischen den Kurven der *NaCl*- und der *NaJ*-Bildung besteht: Die für *NaCl* verlaufen symmetrisch (Fig. 4 und 6), die für *NaJ* zeigen nach der *Na*-Seite einen flachen Abfall (Fig. 5 und 7).

Die Betrachtung des Reaktionsmechanismus erklärt diese Unsymmetrie und führt sogar zur Annahme, dass sie auch bei Cl_2 prinzipiell vorhanden sein muss, wenn sie auch nicht beobachtbar ist. Da nämlich infolge der hohen Verdünnung die Dreierstösse keinen messbaren Beitrag zur Reaktion liefern können, muss diese (wie später noch näher zu begründen sein wird) in Stufen verlaufen nach den Gleichungen:

Primärreaktion:

$$Na + J_2 = NaJ + J \text{ bzw. } Na + Cl_2 = NaCl + Cl. \quad (1)$$

Sekundärreaktion:

$$Na + J = NaJ \text{ bzw. } Na + Cl = NaCl, \quad (2a)$$

$$Na_2 + J = NaJ + Na \text{ bzw. } Na_2 + Cl = NaCl + Na. \quad (2b)$$

Die bei der primären Reaktion entstehenden freien Halogenatome strömen nach beiden Seiten ab. Auf der Halogenseite vereinigen sie sich wieder zu Molekülen, auf der *Na*-Seite ist jedoch ausserdem eine Reaktion mit Natrium möglich, die eine zusätzliche Niederschlagsmenge erzeugt. Der so entstandene Niederschlag ist es, der den langsamen Abfall der Kurve nach der *Na*-Seite herbeiführt. Je langsamer die sekundäre Reaktion vor sich geht, um so weiter wird das Maximum dieser sekundären Niederschlagskurve nach der Natriumseite verschoben. Den Befund, dass der sekundäre Niederschlag bei der Cl_2-Reaktion nicht merklich wird, erklären wir mit einer grösseren Geschwindigkeit der sekundären Reaktion, zufolge deren die sekundäre Niederschlagskurve ganz in die primäre hineinfällt.

Auf Grund dieser Überlegung werden die *NaJ*-Kurven aus einer von der primären und einer von der sekundären Reaktion herrührenden Kurve zusammengesetzt angenommen. Da der J_2-seitige Ast der Kurve durch die sekundäre Reaktion kaum beeinflusst sein kann, so haben wir die Niederschlagskurve der primären Reaktion aus der J_2-Seite der Kurve so konstruiert, dass die primäre Reaktion einen symmetrischen Verlauf hat. Man sieht diese Konstruktion in Fig. 8 ausgeführt. Da uns hier in erster Linie die Halbwertsbreite der Kurve interessiert (siehe S. 13), so geht dieses Verfahren im wesentlichen darauf hinaus, dass wir bei J_2 für diese Breite den doppelten Abstand des J_2-seitigen Halbwerts von der Maximumordinate eingeführt haben.

Der Umstand, dass bei der Reaktion mit Cl_2 die Niederschläge der primären und sekundären Reaktion nicht getrennt werden können,

wird bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, dass nur der halbe Umsatz in Rechnung gesetzt wird.

Eine weitere kleine Korrektur der Halbwertsbreite ist durch den Umstand begründet, dass die im Innern des Rohrs entstehenden *Na*-Halogenidmoleküle in beliebiger Richtung wegfliegen und dadurch die

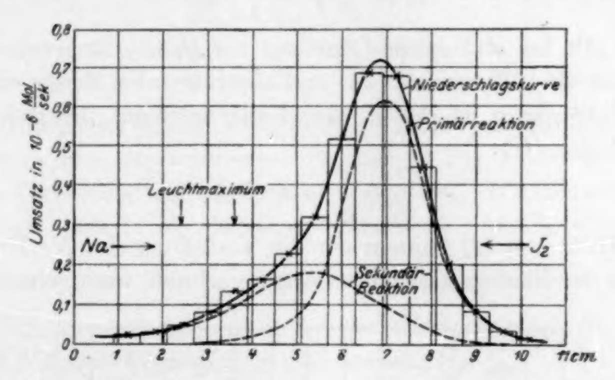


Fig. 8. Zerlegung der Niederschlagskurke von *NaJ* in zwei Teile, die von primärer und sekundärer Reaktion herrühren.

Niederschlagsverteilung an der Glaswand ein etwas „verwaschenes" Bild der Verteilung der Entstehung des *Na*-Salzes im Rohrinnern gibt.

Eine Berechnung ergab, dass man diesem Fehler Rechnung trägt, wenn man von der Halbwertsbreite bei Anordnung I 0·6 cm, bei Anordnung II 0·1 cm abzieht.

Erste Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die theoretische rechnerische Erörterung der Niederschlagsverteilungskurven führen wir unter der Annahme aus, dass die Strömung der Gase als „Knudsensche thermische Molekularströmung" verläuft, da die mittlere freie Weglänge grösser als der Rohrdurchmesser ist.

Nach Knudsen gilt für die Molekularströmung die Formel[1]):

$$Q = \frac{dp}{dl} \cdot \frac{1}{K}, \tag{1}$$

worin Q die pro Sekunde durch den Querschnitt strömende Menge in Mol bezeichnet, ferner p den Druck in Bar $\left(= \frac{1\,\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \sim 10^{-6}\,\text{Atm.}\right)$,

[1]) Die Gültigkeit dieser Formel bei unseren Versuchen ist durch besondere Messungen bewiesen worden. (Siehe K. Welke, Diss. Berlin 1928.)

l die Rohrlänge und K den Rohrwiderstand (für die betreffende Substanz bei der Versuchstemperatur) pro Längeneinheit bedeutet. Für ein zylindrisches Rohr vom Durchmesser d und eine Substanz vom Molekulargewicht M wird

$$K = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{M \cdot R \cdot T}{2\pi}}.$$

Nun gilt im stationären Zustand für jedes Längenelement des Rohrs, dass die Differenz der zu- und abströmenden Menge einer jeden Komponente gleich ist der in dem Längenelement des Rohrs umgesetzten Menge (U):

$$\frac{d^2 p}{d l^2} \cdot \frac{1}{K} - U = 0. \tag{2}$$

Mit Hilfe von (2) können wir die Verteilung des Na-Druckes im Rohre aus der Niederschlagsverteilung berechnen, wenn wir annehmen,

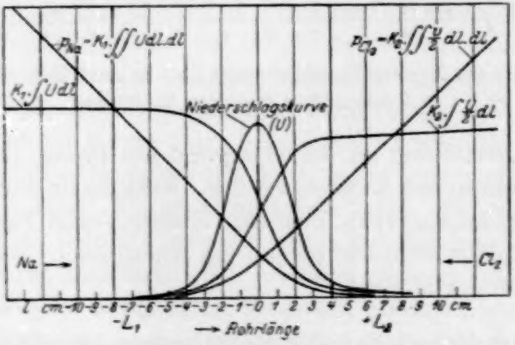


Fig. 9. Berechnung des Druckverlaufs der Komponenten durch doppelte Integration der Niederschlagskurve.

dass die in einer bestimmten Zone pro Sekunde umgesetzte Na-Menge dem pro Sekunde dort abgeschiedenen Na-Halogenidniederschlag äquivalent ist. Die auf die Zeiteinheit bezogene Niederschlagskurve ist eine Funktion $U = f(l)$, und man kann, da diese Kurve bekannt ist, die aus (2) folgende Gleichung

$$p_{Na} = K \iint U \cdot dl \cdot dl$$

graphisch auswerten.

Diese Integration ist in Fig. 9 an einem Beispiel durchgeführt worden unter folgenden Beziehungen zu dem ausgeführten Versuch: Der Nullpunkt von l wird an der Stelle des Maximums der Niederschlagskurve angenommen. Durch die Öffnung des Rohrs, die nach

links auf der negativen l-Achse gelegen ist, strömt der Natriumdampf ein, am anderen Ende wird das Halogen eingeführt. Die Strecke, entlang deren die merklichen Niederschlagsmengen entstanden sind, reicht von $-L_1$ bis $+L_2$. Nur links von L_2 ist Na-Dampf vorhanden. Es gilt also:

$$\left.\begin{aligned} p_{Na} &= 0 \\ \frac{dp_{Na}}{dl} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ für } l \geqq L_2.$$

Mit Hilfe dieser beiden Feststellungen ist (2) graphisch integrierbar und führt in dem ausgerechneten Beispiel zu Fig. 9. In der Figur ist auch die Verteilung des Cl_2-Drucks angegeben. Die Berechnung berücksichtigt, dass 1. K_2, der Rohrwiderstand von Cl_2, entsprechend der Verschiedenheit der Molekulargewichte im Verhältnis $\sqrt{\frac{71}{23}}$ vergrössert ist ($K_2 = 1{\cdot}8\, K_1$) und 2. bei der Bindung eines Cl_2-Moleküls zwei $NaCl$-Moleküle entstehen und somit gilt:

$$p_{Cl_2} = K_2 \cdot \iint \frac{U}{2}\, dl \cdot dl.$$

Bemerkt sei noch, dass für den Druckverlauf von Cl_2 die Gleichung nicht mit derselben Genauigkeit wie für Natrium gültig ist, weil die Niederschlagsbildung nicht nur von Cl_2- (bzw. J_2-) Molekülen, sondern zum Teil auch von Cl- (bzw. J-) Atomen herrührt (siehe oben Sekundärreaktion). Wenn man dies in erster Näherung nur als halben Umsatz in Rechnung setzt, erhält man die in der Figur gezeichnete p_{Cl_2}-Kurve.

Man bemerkt, dass ausserhalb der von $-L_1$ bis $+L_2$ sich erstreckenden Reaktionszone der Druckabfall geradlinig verläuft mit einer Neigung, die gleich

$$K_1 \int_{+L_2}^{-L_1} U\, dl \quad \text{bzw.} \quad K_2 \int_{-L_1}^{+L_2} \frac{U}{2}\, dl$$

ist, also gleich dem mit K multiplizierten Gesamtumsatz (bzw. halben Gesamtumsatz) in der Zeiteinheit.

Bei der Integration kann man, wie erwähnt, bei Versuchen im zylindrischen Rohr (Anordnung I) für den Rohrwiderstand (K^{I}) den theoretischen Wert

$$K_1^{\mathrm{I}} = 1{\cdot}2 \cdot 10^5$$

verwenden. Strömungsversuche mit Anordnung II ergaben (als Mittelwert von vier Bestimmungen) für diesen Fall den Rohrwiderstand (K^{II})

$$K_1^{II} = 2{\cdot}2 \cdot 10^5.$$

Das in Fig. 9 verarbeitete Beispiel (Versuch Nr. 730) ist, da die Anordnung I verwendet wurde, mit K^I berechnet worden.

Aus den so gewonnenen Kurven für p_{Na} und p_{Cl_2} kann man eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an jedem Punkte des Rohrs durchführen, indem man

$$k \cdot q \cdot p_{Na} \cdot p_{Cl_2} = \frac{U}{2}$$

setzt, worin k die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in den Masseinheiten Mol/cm³ · sec Umsatz bei der Druckeinheit 1 Bar ist. In Fig. 9 ergibt der Versuch 730 an der Stelle des Niederschlagsmaximums:

$$p_{Na} = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-4}\,\text{mm } Hg = 0{\cdot}76 \text{ Bar},$$
$$p_{Cl_2} = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}\,\text{mm } Hg = 0{\cdot}66 \text{ Bar}.$$

An dieser Stelle beträgt der Umsatz infolge der Reaktion eines Atoms Na mit einem Cl_2-Molekül (Primärreaktion) pro Kubikzentimeter Volumen (Querschnitt $q = 5{\cdot}5 \text{ cm}^2$):

$$\frac{1}{2}\frac{U}{q} = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^3 \cdot \text{sec}$$

und hieraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$. Diese Methode ergibt eine Annäherung an den richtigen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. die Tabelle 1, Versuch Nr. 730: unkorrigierter Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$), hat aber den Nachteil, dass sie von Punkt zu Punkt der Niederschlagskurve mit den Versuchsfehlern in jedem einzelnen Beobachtungswerte schwankende Konstanten ergibt und man keinen Anhaltspunkt für die Bildung eines rationalen Mittelwerts dieser Konstante hat[1]). Deshalb wurde, wie bereits angedeutet, eine Methode angewandt, die sich auf die Messung der Breite, insbesondere der Halbwertsbreite der Niederschlagskurven stützt.

---

[1]) Die Rechnung ist auch noch mit einer Unsicherheit behaftet, die bei der späteren Rechnungsweise wegfällt, indem hier zur Bestimmung von p_{Na} (und damit auch von p_{Cl_2}) der Dampfdruck des Na-Dampfes über dem flüssigen Natrium, sowie auch die Distanz dieser Dampfquelle vom Reaktionsort verwendet werden muss.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Breite der Niederschlagskurve.

Die mathematischen Grundlagen dieser Methode liefert die Auflösung der Differentialgleichung (2) (S. 10). Für eine bimolekulare Reaktion zwischen Na-Atomen und Cl_2-Molekülen wird im Rohr vom Querschnitt q, wenn alles Cl_2 (mit je 2 Na-Atomen) abreagiert,

$$\frac{1}{K_1} \cdot \frac{d^2 c_1}{d l^2} - 2 q k c_1 c_2 = 0, \tag{3}$$

$$\frac{1}{K_2} \cdot \frac{d^2 c_2}{d l^2} - q k c_1 c_2 = 0,$$

wobei die Indices 1 sich auf Na, die 2 auf Cl_2 beziehen und K_1, K_2 die Rohrwiderstände (siehe oben), k die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Diese Gleichungen ergeben (Z. Ph.):

$$k = \frac{27}{B^3} \cdot \frac{1}{2 q \cdot U \cdot K_1 \cdot K_2}. \tag{4}$$

Tabelle 1. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus der Halbwertsbreite der Reaktionszone.

Versuch Nr.	Reaktion	Apparat	Breite cm	Umsatz $\cdot 10^6$ Mol/sec	B^3	$U \cdot B^3 \cdot 10^4$	$k \cdot 10^7$	$k' \cdot 10^7$	Entfernung des Lichtmaximums vom Niederschlagsmaximum cm
729	Cl_2	I	3·2	7·67	32·8	2·3	4·1	7·6	2
730	Cl_2	I	3·8	3·83	55·0	2·1	4·5	7·5	1
731	Cl_2	I	4·4	2·45	85·0	2·1	4·5	7·0	1
733	Cl_2	I	3·6	5·57	46·6	2·6	3·7	6·4	1·5
738	Cl_2	II	2·3	2·0	12	0·24	12	13·5	1
745	Cl_2	II	1·65	8·5	4·5	0·38	7·5	9·0	1
750	Cl_2	II	2·2	4·5	10·6	0·48	6·1	6·9	1
724	J_2	II	2·9	1·15	24·4	0·28	10	11	5·7
751	J_2	II	2·0	2·8	8·0	0·22	13	15	6·0
755	J_2	II	2·1	3·0	9·3	0·28	10	11·5	5·7
756	J_2	II	2·6	1·55	17·5	0·27	11	12·5	5·0
698	J_2	II	1·95	3·6	7·4	0·27	11	13	—
699	J_2	II	2·1	3·07	9·3	0·28	10	12	—
726	J_2	I	4·2	1·86	74	1·4	6·8	11	6·5
727	J_2	I	4·8	2·2	100	2·4	3·9	6	11

B = Halbwertsbreite der Niederschlagskurve in Zentimeter.

U = Umsatz in Mol/sec.

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Partialdruck von 1 Bar der Reaktionsteilnehmer; aus B und U berechnet nach Gleichung (4).

k' = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet nach Korrektur der Niederschlagsbreite auf die Breite der Reaktionszone.

Dies ist der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit, den die Messung der Halbwertsbreite B, der Niederschlagszone zu berechnen gestattet. Die prinzipielle Grundlage zur Ausrechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus den Kurven der Niederschlagsverteilung ist hiermit erreicht. Vor der Anwendung der Gleichung müssen jedoch die Kurven noch korrigiert werden, wie oben ausgeführt ist. Der Umstand, dass bei der Reaktion mit Cl_2 die Niederschläge der primären und sekundären Reaktion nicht getrennt werden können, wird bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, dass nur der halbe Umsatz in Rechnung gesetzt wird. Die schliesslich gewonnenen Halbwertsbreiten und die hieraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Aus bereits erwähnten Gründen halten wir die mit Anordnung I gewonnenen etwas kleineren Konstanten für fehlerhaft und nehmen die mit Anordnung II bestimmten für richtig an.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die sich bei dem Druck der beiden Reaktionsteilnehmer von je 1 Bar und 300° C ergeben würde, wenn bei normalem gastheoretischen Querschnitt jeder Zusammenstoss zur Reaktion führt, beträgt $1 \cdot 10^{-7}$ [Z. Ph.[1])]. Da unsere Messungen rund das 10fache dieses Werts ergeben (vgl. Tabelle 1), so ist anzunehmen, dass hier jeder Stoss zur Reaktion führt, wobei der Wirkungsquerschnitt etwa 10mal grösser ist als der gastheoretische.

„Elementarreaktionen".

Die bisherige Diskussion der primären Umsetzung ging von der Voraussetzung aus, dass diese im wesentlichen im Gasraum vor sich geht. Diese Annahme lässt sich aus den Versuchen, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden, nur mit Wahrscheinlichkeit begründen. Aus den weiter unten besprochenen Messungen der „Lichtausbeute" ergibt sich lediglich, dass etwa $^5/_{1000}$ der Reaktion im Gasraum vor sich geht, weil ein solcher Anteil zur Lichtemission im Gasraum führt. Da jedoch spätere Versuche unter wenig abgeänderten Bedingungen bis zu 35% Lichtausbeute ergeben haben, so dürfen wir annehmen, dass zumindest ein Drittel der Reaktion Gasreaktion ist.

Ähnlich wie Cl_2 und J_2 verhält sich bei Einwirkung auf Na-Dampf eine Reihe chemisch analoger Körper, über die später noch zu be-

[1]) In Z. Ph. ist zufolge eines Rechenfehlers der Wert doppelt so hoch angegeben.

richten sein wird. Genauer untersucht sind bisher im hiesigen Laboratorium Br_2, $BrCN$, $ClCN$, $HgCl_2$, $HgBr_2$. Auf Grund vorläufiger Beobachtungen sind diesen noch anzureihen $CdCl_2$, Cu_2Cl_2, $Hg(CN)_2$, CrO_2Cl_2, SO_2Cl_2. Weitere Versuche haben erwiesen, dass auch die Reaktionen von Cl_2 und $HgCl_2$ mit K in gleicher Weise verlaufen wie mit Na.

Ferner haben wir Versuche mit Na und HCl ausgeführt und fanden auch hier ähnliches Verhalten, wie bei den vorher genannten Reaktionen mit dem Unterschied, dass die Reaktionszone hier deutlich breiter ist, was darauf hinweist, dass diese Umsetzung langsamer (schätzungsweise 100 mal langsamer) vor sich geht. Wenn wir zunächst von diesem letzten Fall absehen, so haben wir hier eine Reihe von Umsetzungen vor uns, die wir insgesamt als Momentanreaktionen bezeichnen konnten, in dem Sinne, dass jeder Zusammenstoss zur Reaktion führt.

Da das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion und ihrer Gegenreaktion die Gleichgewichtskonstante ergibt, so kann aus dem momentanen Verlauf der erwähnten Reaktionen auch die Geschwindigkeit ihrer Gegenreaktionen berechnet werden.

Wenn A mit B eine Momentanreaktion eingeht (die zur Entstehung von A' und B' führt), so ist die Geschwindigkeitskonstante (k_1) dieser Reaktion gleich

$$k_1 = S_{AB},$$

wenn S_{AB} die Stosszahl von A mit B bei der Konzentrationseinheit ist. Die Geschwindigkeitskonstante (k_2) der Gegenreaktion ist

$$k_2 = S_{A' \cdot B'} \cdot K,$$

wenn K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion darstellt

$$A + B \rightleftarrows A' + B'.$$

Da
$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

ist, wenn Q die Wärmetönung der Umsetzung $A' + B' \rightarrow A + B$ bedeutet, so gilt auch

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Da Q im Sinne dieser Gleichung die „Aktivierungswärme" der Reaktion bedeutet, so ergibt sich, dass für Elementarreaktionen, die im endothermen Sinne verlaufen, die Aktivierungswärme gleich der Wärmetönung ist.

Schon vor längerer Zeit ist an Hand des Beispiels der Reaktion $Br + H_2 = HBr + Br$ die Vermutung ausgesprochen worden[1]), dass Reaktionen, bei denen ein Atom F mit einem Molekül GH nach Schema

$$F + GH = FG + H$$

abreagiert, „Elementarreaktionen" sind, also in exothermer Richtung momentan verlaufen und im endothermen Sinne eine Aktivierungswärme haben, die gleich der Wärmetönung ist.

Diese Vermutung wird hier weitgehend bestätigt. Es zeigt sich, dass die Umsetzungen der Dämpfe von Na und K mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen als Momentanreaktionen verlaufen.

Auch die erwähnte Reaktion von Na mit HCl folgt dem Typus der Elementarreaktionen. Der langsamere Verlauf dieser Reaktionen erklärt sich daraus, dass die Umsetzung

$$Na + HCl = NaCl + H$$

mit etwa 7 kcal endotherm ist. Eine Aktivierungswärme von 7 kcal würde bedingen, dass nur der

$$e^{-\frac{7000}{RT}} = {}^1/_{300} \text{ ste Teil}$$

der Stösse zur Umsetzung führt. Dies steht mit unseren vorläufigen Messungen über die Breite der Reaktionszone im Einklang.

Die Luminescenz.

Das Licht, das von der hochverdünnten Alkaliflamme emittiert wird, ist kein thermisches Leuchten, denn die Erhitzung des Gasgemischs, die sich aus Umsatz und Wärmeableitung berechnen lässt, beträgt nur wenige Grade (Z. Physik). Das Licht ist also als Chemiluminescenz zu deuten, als ein Vorgang, der unmittelbar durch die chemischen Elementarprozesse angeregt wird.

Der wichtigste Anhaltspunkt für die Deutung des Leuchtens ist die Beobachtung, dass die maximale Helligkeit sich nicht an der Stelle des maximalen Umsatzes befindet, sondern mehrere Zentimeter von ihr nach der Na-Seite gelegen ist (vgl. Fig. 4 bis 7). Dies zeigt, dass

---

[1]) Herzfeld und Polanyi (1919), gestützt auf Versuche von Bodenstein über die BrH-Bildungsgeschwindigkeit; vgl. auch M. Bodenstein, Berl. Ber. **19**, **104**. **1926**. Auch die sehr schnellen Reaktionen von atomarem H mit verschiedenen Halogenverbindungen, die K. F. Bonhoeffer beobachtet hat, dürften zu den Elementarreaktionen gehören.

die primäre Reaktion, die beim Zusammentreffen von Na mit Cl_2 bzw. J_2 eintritt, selbst nicht leuchtet[1]).

Zur Auffindung des wirklichen Anregungsvorgangs ist es nötig, den Mechanismus der chemischen Umsetzung zu kennen. Dieser Mechanismus, dessen Begründung erst später (III. Mitteilung) geliefert wird, ist wie folgt anzunehmen:

Primärreaktion:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl + 35\,\text{kcal im Gasraum},$$

Sekundärreaktionen:

a) $Na + Cl = NaCl + 93{\cdot}4$ kcal an der Wand,

b) $Na_2 + Cl = NaCl + Na +$ etwa 75 kcal im Gasraum[2]),

c) $Cl + Cl = Cl_2 + 58{\cdot}5$ kcal an der Wand

bzw.

Primärreaktion:

$$Na + J_2 = NaJ + J + 33{\cdot}5\,\text{kcal im Gasraum},$$

Sekundärreaktionen:

a) $Na + J = NaJ + 68{\cdot}7$ kcal an der Wand,

b) $Na_2 + J = NaJ + Na +$ etwa 51 kcal im Gasraum[2]),

c) $J + J = J_2 + 35{\cdot}2$ kcal an der Wand.

Die Quantentheorie fordert, dass nur solche Elementarprozesse die D-Linie anregen können, die mindestens eine Energie von der Grösse $h\nu$ ($\nu = 5{\cdot}1 \cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}$) freimachen. In Calorien pro Mol entspricht dies einer Wärmetönung von 48·3 kcal. Daraus folgt, dass die primäre Reaktion ein Na-Atom nicht anzuregen vermag. Da ferner die an der Wand verlaufenden Sekundärreaktionen a) und c) für die Lichtanregung nicht in Frage kommen, so muss das Licht durch die Reaktion

$$Na_2 + Cl = NaCl + Na \text{ bzw. } Na_2 + J = NaJ + Na$$

erregt werden, indem die entstehenden $NaCl$- bzw. NaJ-Moleküle die Reaktionsenergie mitnehmen und durch Stoss auf ein Natriumatom übertragen[3]).

---

[1]) F. Haber und W. Zisch, Z. Physik **9**, 302. 1922. [2]) Die Dissoziationswärme von Na_2 ist hier zu 18 kcal angenommen (siehe Mitteilung III), — wegen der übrigen thermochemischen Daten vgl. Z. Ph. [3]) Die Möglichkeit, dass bereits bei der Reaktion $Na_2 + Cl = NaCl + Na$ (bzw. $Na_2 + J = NaJ + Na$) direkt angeregte Na-Atome abgespalten werden, ist ebenfalls erwogen worden, doch ist sie auf Grund spektroskopischer Beobachtungen (Z. Ph.) sowie auf Grund der auslöschenden Wirkung von beigemischtem Stickstoff (III. Mitteilung) auszuschliessen.

Gemäss diesem Anregungsmechanismus könnte also die Umsetzung eines Halogenmoleküls äussersten Falls ein Lichtquant erzeugen, und wir können daher den Fall, dass dies eintritt, als 100%ige Lichtausbeute definieren. Auf dieser Grundlage

$$\text{Lichtausbeute} = \frac{\text{Emittierte Quanten}}{\text{Umgesetzte Moleküle Halogen}}$$

sind die in Tabelle 2 gegebenen Werte der Lichtausbeute aus unseren Messungen berechnet worden.

Tabelle 2. Lichtausbeute der Reaktionen.

Versuch Nr.	*Na*-Temperatur ° C	Reaktion	Apparatanordnung	*HK*	Umsatz $\cdot 10^6$ Mol/sec	Lichtausbeute in ‰
601	320	J_2	II	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	1·07	0·32
602	340	J_2	II	8	2·9	0·58
602	340	J_2	II	6	1·28	1·01
602	340	J_2	II	7	1·2	1·23
603	325	Cl_2	II	86	4·1	4·5
603	325	Cl_2	II	28	2·7	2·3
603	330	Cl_2	II	16	2·6	1·3
604	340	Cl_2	I	180	8·7	4·8
604	330	Cl_2	I	70	6·5	2·4
605	330	J_2	I	6	1·02	1·3
605	330	J_2	I	10·5	3·5	0·6

Man sieht, dass bei Cl_2 etwa nur jeder 1000ste bis 200ste chemische Elementarprozess zur Emission eines Lichtquants führt, bei Jod nur jeder 2000ste bis 1000ste. Soweit ein Vergleich mit früher von anderen Verfassern beobachteten Chemiluminescenzen mangels Messungen möglich ist, scheint bisher die Lichtausbeute stets noch viel geringer gewesen zu sein (vgl. Z. Ph.). Aus den folgenden Mitteilungen wird zu ersehen sein, dass die Kleinheit der Lichtausbeute in unseren Flammen hauptsächlich daran liegt, dass der überwiegende Teil der Sekundärreaktion im Sinne der Reaktionsgleichung

$$Na + Cl = NaCl \quad (\text{bzw. } Na + J = NaJ)$$

an der Wand verläuft. Ein Ausfall an Licht entsteht darüber hinaus auch noch dadurch, dass die im Gasraum bei den Sekundärreaktionen

$$Na_2 + Cl = NaCl + Na \quad (\text{bzw. } Na_2 + J = NaJ + Na)$$

entstehenden energiereichen $NaCl$- (bzw. NaJ-) Moleküle bei geringer Dichte des Na-Dampfes oft an die Wand gelangen, ohne ein Na-Atom getroffen zu haben. Schliesslich werden wir sehen (III. Mitteilung),

dass auch die „wahre Lichtausbeute“ dieser Reaktionen nicht ganz 100% beträgt, indem nicht jedes *NaCl*-Molekül, das dabei entsteht, ein *Na*-Atom anregt, wenn es auf dieses stösst. Immerhin ist die Wahrscheinlichkeit hierfür bei *NaCl* fast 100%, bei *NaJ* etwa 50%. Die wirklich beobachtete Lichtausbeute bleibt also in unseren Versuchen weit hinter der „wahren Lichtausbeute“ zurück. Wir werden in der nächsten Mitteilung zeigen, dass bei Flammen, die mit einer etwas abgeänderten Anordnung so erzeugt werden, dass *Na*-Dampf in grösserer Konzentration anwesend ist, die gemessene Lichtausbeute viel höher ist und an die „wahre Lichtausbeute“ heranrückt.

Zusammenfassung.

1. Durch Zusammenführen von hochverdünnten Alkalimetalldämpfen einerseits und Halogenen, sowie einer Reihe anderer Halogenverbindungen andererseits im hochverdünnten Zustande werden flammenartige stationäre Reaktionszonen erzeugt, die ohne wesentliche Temperaturerhöhung, also als kalte Flammen brennen.

2. Es wird die Verteilung des Alkalihalogenidniederschlags der $Na + Cl_2$- und $Na + J_2$-Flammen längs des Reaktionsrohrs ausgemessen und gezeigt, dass man aus diesen Kurven den Verlauf der Partialdrucke der Komponenten längs des Rohrs berechnen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen kann. Man kann auch direkt aus der Breite der Niederschlagskurve auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante schliessen.

3. Es ergibt sich, dass jeder „Stoss“ der Primärreaktion zur Umsetzung führt, wobei der Stossquerschnitt etwa 10 mal grösser ist als der gastheoretische. Da dieses Ergebnis sich auf Grund vorläufiger Beobachtungen auf die ganze Reihe der in 1. erwähnten Reaktionen verallgemeinern lässt, findet sich hier eine weitgehende Bestätigung der früher geäusserten Vermutung, dass die Umsetzungen einzelner Atome mit Molekülen als „Elementarreaktionen“ bei jedem Zusammenstoss vor sich gehen, wenn der Prozess exotherm ist.

4. Die untersuchten Reaktionen sind von einer Luminescenz der D-Linie begleitet, deren grösste Intensität nicht mit der Stelle grösster Niederschlagsmenge zusammenfällt, sondern nach der Seite verschoben ist, von welcher der *Na*-Dampf in die Flamme strömt. Das beweist, dass die primäre Umsetzung von Halogen mit Natrium nicht leuchtet.

5. Die Reaktion läuft in Stufen ab und zwar so, dass in der Primärreaktion die Natriumatome das Halogenidmolekül aufspalten

unter Bildung eines Salzmoleküls und eines freien Halogenatoms. Die Halogenatome reagieren dann zum überwiegenden Teil an der Wand ab, im Gasraum nur soweit, als sie auf Na_2-Moleküle treffen. Von diesen beiden Sekundärreaktionen regt die im Gasraum verlaufende das Licht an, indem die entstehenden Salzmoleküle die freiwerdende chemische Energie mitnehmen und durch Stoss auf ein Natriumatom übertragen.

6. Auf Grund dieses Reaktionsmechanismus, der in der folgenden Mitteilung noch weiter gestützt und präzisiert werden soll, beträgt die obere Grenze der möglichen Lichtausbeute ein Lichtquant für je ein umgesetztes Halogenmolekül. Die gemessenen Werte der Lichtausbeute liegen zwischen 0·03% und 0·5% des theoretisch möglichen Höchstwertes.

Bemerkt sei hier, dass die in den folgenden Mitteilungen ausgeführten Versuche zum überwiegenden Teil mit einer anderen Anordnung (Düsenflamme) ausgeführt worden sind, doch enthalten sie ausserdem auch (III., IV. und V. Mitteilung) Wiederholungen von Versuchen nach der hier angewendeten Methode, welche der inzwischen weiter entwickelten Versuchstechnik entsprechend genauer sind und auf Grund des später auch quantitativ erfassten Reaktionsmechanismus rechnerisch behandelt werden konnten.

Über hochverdünnte Flammen. II.

Düsenflammen. Anstieg der Lichtausbeute bei wachsendem Partialdruck des Natriumdampfes.

Von

St. v. Bogdandy und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Es wird eine neue Arbeitsweise zur Untersuchung der hochverdünnten Flammen von *Na* mit Cl_2, Br_2, $HgCl_2$ verwendet, bei der das Halogen (Halogenid) durch eine Düse in einen überschüssigen *Na*-Dampfstrom eingelassen wird. Die Lichtausbeute erreicht auf die Weise hohe Werte. Mit dieser Anordnung kann man den Anstieg der Lichtausbeute mit wachsendem *Na*-Drucke messen und kann hieraus Schlüsse auf den Mechanismus ziehen.

In der vorangehenden Mitteilung sind hochverdünnte Flammen von Natrium mit Chlor und Jod beschrieben, die so erzeugt werden, dass man die beiden Reaktionsteilnehmer in einem Rohr von den beiden Enden her zusammenströmen lässt. Es ist ein auffälliger Zug dieser Flammen, dass die maximale Helligkeit der Chemiluminescenz, die sie ausstrahlen, gegen die Stelle grössten Umsatzes nach der Seite zu verlagert ist, von der der Natriumdampf zuströmt. Hieraus ist zu schliessen, dass die primäre Umsetzung des Halogens mit dem Natriumdampf nicht leuchtet, und dass die Intensität der als Folge der chemischen Umsetzungen angeregten Chemiluminescenz vom Partialdruck des Natriumdampfes abhängt, und zwar mit wachsendem Partialdruck zunimmt.

Diese Schlussfolgerung wird sehr deutlich bestätigt durch einen Versuch, der mit einer etwas veränderten Anordnung folgendermassen ausgeführt wurde. Statt das Chlor durch den ganzen Querschnitt des einen Rohrendes einzuführen, wird es durch eine Düse eingelassen, wie es in Fig. 1 zu sehen ist. Der Natriumdampf, der auch hier durch den ganzen Querschnitt des Rohrs dem Chlor entgegenströmt, wird so kräftig eingestellt, dass es nur zum kleineren Teil von dem an der Düse eintretenden Chlor verzehrt wird, zu grösserem Teil aber weiterströmt und sich jenseits der Düse in dem ungeheizten Rohrende (von

der mit zwei Pfeilen bezeichneten Stelle ab) niederschlägt. Ein Teil der Reaktion vollzieht sich dabei im Innern der Düse; bis zur Hälfte des Niederschlags bildet sich dort aus.

Flammen, die auf diese Weise erzeugt werden („Düsenflammen"), übertreffen die nach der früheren Anordnung hergestellten Flammen vielfach an Lichtstärke, wenn man zum Vergleich auf gleiche Umsätze in der Zeiteinheit bezieht. Besonders stark zeigt sich diese Steigerung der Lichtausbeute am Beispiel von Na und Cl_2, wo die ohne Düse erzeugte Flamme höchstens 0·5% Lichtausbeute aufwies (I. Mitteilung), die Düsenflamme dagegen bis zu 35% ergibt.

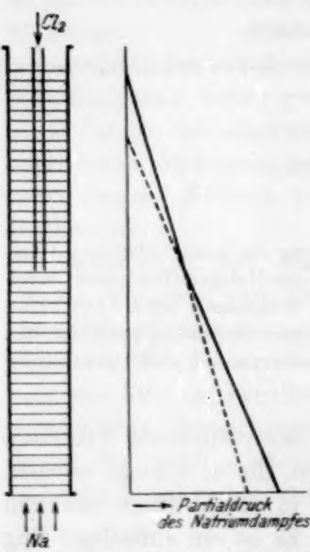


Fig. 1. Prinzip der Düsenanordnung (Beispiel $Na + Cl_2$). Im Schaubild rechts zeigen die ausgezogenen Geraden die Partialdruckverteilung längs des Rohres bei brennender Flamme, wenn das Chlor ein Drittel des Natriums verzehrt. (Siehe auch Fig. 1 in Mitteilung III.)

Da der Unterschied in der Zusammensetzung des Gasgemisches lediglich darin besteht, dass in der Düsenflamme ein höherer, etwa 10facher Partialdruck des Natriumdampfes herrscht, liegt hier ein Beweis dafür vor, dass die Erhöhung des Natriumpartialdrucks die Lichtausbeute der Luminescenz in erheblichem Masse steigert.

In der Folge werden wir sehen, dass die Düsenflamme uns eine Methode an die Hand gibt, um diesen Anstieg der Lichtausbeute auch quantitativ in seiner Abhängigkeit vom Natriumdruck zu verfolgen.

Verteilung des Natriumdampfdruckes in der Düsenflamme.

Der Druck des Natriumdampfes war stets so gering, dass man (wie wir uns durch besondere Prüfung überzeugt haben) mit ausreichender Annäherung die Knudsenschen Formeln anwenden konnte. Dementsprechend ist der Druckabfall des Natriumdampfes ausserhalb der Reaktionszone als linear anzunehmen. Da an der Düse ein Teil des Natriumdampfes verzehrt wird, wird der Druckverlauf vor der Düse durch eine stärker geneigte Gerade dargestellt, als hinter der Düse. Dementsprechend, dass in unseren Versuchen etwa ein Drittel

des Natriumdampfstroms mit dem Halogen abreagierte, verhielten sich die Neigungen wie etwa 3 : 2. Unter diesen Bedingungen erhält man eine ausreichende Näherung für den Druckverlauf innerhalb der Reaktionszone, wenn man in der in Fig. 1 angegebenen Weise die beiden Druckgeraden in das Innere der Reaktionszone fortsetzt, so dass sie sich an der Düsenmündung schneiden[1]). Den Druckwert, der sich auf diese Weise am Schnittpunkt ergibt kann man nun wiederum mit genügender Annäherung als mittleren Druck für die Reaktionszone annehmen. Die Abweichungen des Drucks von diesem mittleren Wert betragen innerhalb der hauptsächlich leuchtenden Zone nur etwa $\pm 10\%$. (Vgl. Fig. 1, Mitteilung III.)

In diesem Umstand liegt das für den Zweck dieser Untersuchung wesentliche Merkmal der Düsenflamme: Während bei der düsenlosen Flamme der Natriumdruck innerhalb der Reaktionszone bis auf Null abfällt, was eine rationelle Mittelbildung ausschliesst, hat man in der Düsenflamme einen fast konstanten Natriumdruck und man ist hierdurch in der Lage, durch systematische Variierung des Natriumdruckes den Einfluss, den er auf die Lichtausbeute ausübt, messend zu verfolgen.

Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck.

Die Ergebnisse unserer Versuchsreihen mit Düsenflammen von Natrium und Chlor, Brom und Sublimat (Fig. 2 bis 4) bestätigen unmittelbar die oben begründete Vermutung, dass sich bei steigendem Natriumdampfdruck die Lichtausbeute erhöht.

Bei Chlor steigt sie von 1% auf über 35% an, wenn der Natriumdruck von $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{-2}$ mm ansteigt. Die Streuung der Werte, über deren Ursache in dem Abschnitt über die Versuchsführung noch einiges gesagt werden soll, lässt eine bündige Feststellung der Funktion, nach der der Anstieg erfolgt, aus diesen Versuchen nicht zu. Wir können jedoch, gestützt auf spätere in der folgenden Mitteilung enthaltene Versuche und Überlegungen, die im grössten Teil geradlinige, bei höheren Werten etwas umbiegende Linie, die wir in die Fig. 2 eingezeichnet haben, als die richtige Darstellung ansehen.

Aus den Versuchen mit Brom kann man schliessen, dass die Lichtausbeute der Bromflamme sich bei wachsendem Natriumdruck ähnlich verhält wie die der Chlorflamme. Nur ist der Anstieg hier bloss

---

[1]) Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens ist nach Ausmessung der Niederschlagsverteilung auf Grund genauerer Rechnung bestätigt worden (III. Mitteilung).

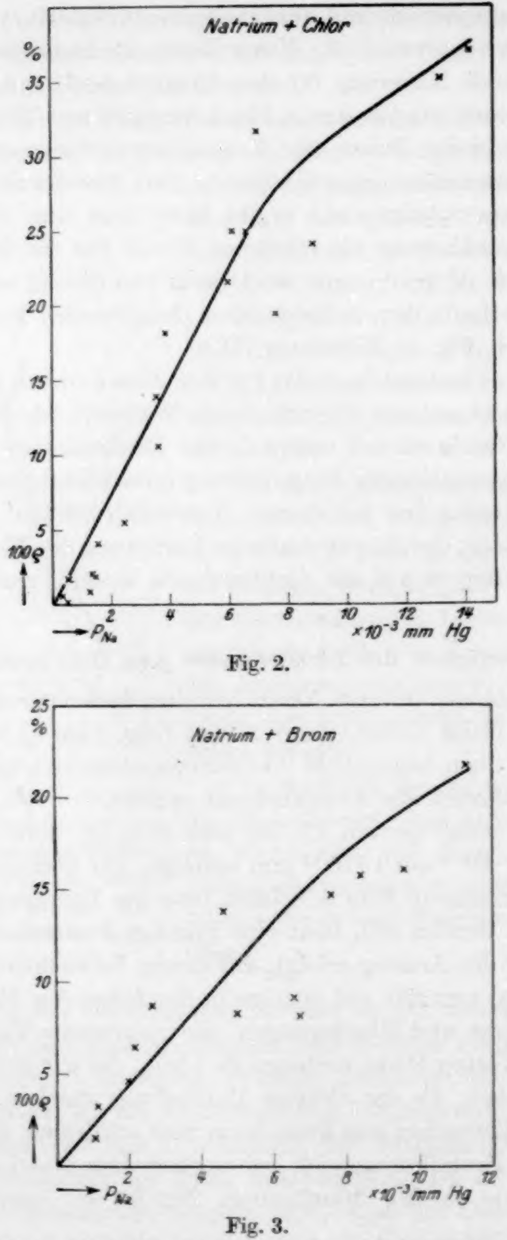


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Partialdruck des Natriumdampfes. (p_{Na} = Druck des Natriums an der Düse, $100\,\varrho$ = Lichtausbeute in Prozent.)

etwa halb so steil. Die Stelle, wo sich die Umbiegung andeutet, liegt bei niedrigeren Werten; die Lichtausbeute wächst nicht über etwa 18%.

Sublimat verhält sich von Chlor und Brom durchaus verschieden. Die Lichtausbeute ist bei den niedrigsten Drucken grösser, als bei Cl_2 und Br_2, auch steigt sie bei wachsenden Drucken zunächst rascher an. Doch biegt die Kurve bereits in der Gegend von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm stark gegen die Druckachse um, so dass die hier erreichte Lichtausbeute von

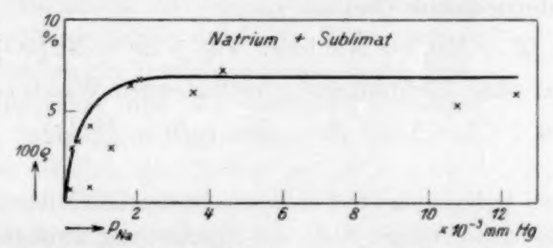


Fig. 4. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Partialdruck des Natriumdampfes. (p_{Na} = Druck des Natriums an der Düse, $100\,\varrho$ = Lichtausbeute in Prozent.)

etwa 7% im folgenden Druckgebiet (wo für Cl_2 und Br_2 die Hauptzunahme der Lichtausbeute liegt) kaum mehr wächst. Bei höheren Drucken ist somit die Lichtausbeute der Sublimatflamme viel geringer, als die der Cl_2- und der Br_2-Flamme.

Ursache des Druckanstieges der Lichtausbeute.

Eine rechnerische Erörterung des Druckeffekts wird in der III. und V. Mitteilung geliefert, wo auch die Versuche in etwas abgeänderter Form wiederholt und bestätigt werden. Hier seien nur die Grundzüge der Erklärung gegeben.

Ein chemischer Elementarprozess zwischen Na einerseits und Cl_2, Br_2, $HgCl_2$ andererseits kann nur dann Licht anregen, wenn das erzeugte energiereiche $NaCl$ an ein Na-Atom stösst. Ist nun der Druck des Natriumdampfes so niedrig, dass ein grosser Teil dieser $NaCl$-Moleküle durch den Na-Dampf bis an die Wand fliegt, ohne ein Na-Atom zu treffen, so fällt ein entsprechender Teil des Lichts aus. So lange aber der Na-Druck so klein ist, dass die Weglänge zwischen $NaCl$ und Na viel grösser ist, als die Rohrdimensionen, muss die Lichtausbeute proportional zum Na-Druck ansteigen, bis die mittlere Weglänge die Rohrdimensionen unterschreitet. Von hier ab ist dann eine ziemlich rasche Umbiegung und Annäherung an einen oberen Grenzwert zu erwarten.

Dieser Gedankengang gibt, wie in der V. Mitteilung ausführlich gezeigt wird, eine zutreffende Erklärung für die Lichtausbeutekurve der Sublimatflamme, dagegen erklärt sie nicht die Kurve der Cl_2- und Br_2-Flamme: Hier muss ein zusätzlicher Grund für den Anstieg der Lichtausbeute vorhanden sein.

Diesen Grund erblicken wir in der Zunahme des molekularen Anteils im Natriumdampf. Durch die Zunahme der Na_2-Konzentration wird die lichterzeugende Gasreaktion

$$Na_2 + Cl = NaCl + Na \text{ bzw. } Na_2 + Br = NaBr + Na$$

gegenüber der ohne Lichtanregung verlaufenden Wandreaktion

$$Na + Cl = NaCl \text{ (bzw. } Na + Br = NaBr)$$

begünstigt.

Mit dieser Auffassung lässt sich, wie in der III. Mitteilung gezeigt wird, auch die quantitative Seite der Erscheinung zwanglos erklären. Somit liefern die Lichtausbeutekurven von Cl_2 und Br_2, wenn man sie der $HgCl_2$-Kurve gegenüberstellt, eine neue Stütze für die Annahme, dass die Halogenatome im Gasraum nur mit dem molekularen Anteil des Natriums reagieren und auf diese Weise das Licht anregen.

Versuchsführung.

Eine genaue Darstellung der technischen Einzelheiten findet sich in der Dissertation von K. Welke (Berlin 1928), der einen grossen Teil der Versuche gemacht hat. Eine Skizze der Anordnung gibt Fig. 5, die in der beigegebenen Unterschrift erklärt wird. Das Natrium wird in das untere, durch einen besonderen Ofen geheizte Ende des senkrecht stehenden Reaktionsrohrs eingefüllt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Auf dieselbe Temperatur wird auch das Reaktionsrohr von I bis III erwärmt. Das Natrium schlägt sich dann oben jenseits von III nieder. Durch die Düse wird Chlor (Brom) in einem mit Hilfe fettloser Stahlventile reguliertem Strom eingeführt. Bei Verwendung von Sublimat bedient man sich heizbarer Glasventile[1]). Das Licht, das beim Zünden der Flamme entsteht, steigt beim weiteren Brennen erst schnell, dann langsam an. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in einer (in der III. Mitteilung näher zu erörternden) Wandreaktion

$$Na + Cl = NaCl \text{ bzw. } Na + Br = NaBr,$$

[1]) Eine Beschreibung unserer Ventile und einiger weiterer technischer Einzelheiten findet sich bei K. Peters, Z. angew. Chem. **41**, 509. 1928.

welche anfangs an der blanken Glaswand stärker einsetzt und dann, während die Wand sich mit Niederschlag bedeckt, allmählich an Umfang abnimmt. Die Anfangsperiode, während der das Leuchten schwächer ist, wurde ausgeschaltet, indem der nach 10 bis 30 Minuten konstant einstellende Wert genommen wurde. Die durch Photometrierung (wie in der I. Mitteilung) gemessenen Werte der Lichtstärke wurden noch korrigiert, um der Abschwächung Rechnung zu tragen, die durch den *NaCl*-(*NaBr*-)Niederschlag entsteht. Hierzu wurde nach dem Versuch ein Telefonlämpchen in das Rohr zentrisch eingeführt und die hierdurch bedingte Schwächung ihres Lichts gemessen. Da diese an verschiedenen Stellen des Rohrs (wegen der Verschiedenheit der Niederschlagsdicke) ungleich ist, wurde unter Berücksichtigung der Verteilung des Lichts und des Niederschlags (siehe III. Mitteilung) ein mittlerer Faktor gebildet, mit dem die gemessene Lichtstärke multipliziert wurde. Die Unsicherheit, die hierdurch in die Absolutwerte eingeht, schätzten wir auf 10%.

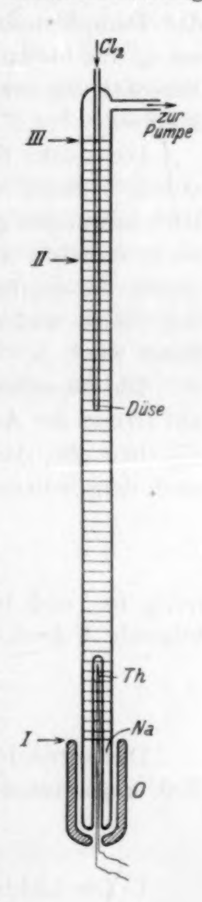


Fig. 5. Versuchsanordnung. Das Reaktionsrohr hat 3 cm Weite und ist mit Heizdraht bewickelt. Während des Versuchs wird es von I bis III durch den Heizdraht auf dieselbe Temperatur geheizt wie das flüssige Natrium, das sich im unteren geschlossenen Ende befindet, durch den Ofen *O*. Zur Messung der Temperatur des Natriums sowie des Reaktionsrohrs wird durch das zentrisch von unten eingeschmolzene Glasröhrchen, welches am oberen Ende geschlossen ist, das Thermoelement *Th* eingeführt. Das Chlor, Brom oder Sublimat strömt durch die Düse *D* ein. Im Nachversuch wird die Heizung im Abschnitt II bis III ausgeschaltet, und die Natriummenge, die sich in diesem Abschnitt niederschlägt, zwecks Bestimmung der Natriumströmung titriert.

Eine weitere Hilfsmessung ist zur Berechnung des Natriumdrucks an der Düse ausgeführt worden. Dieser kann auf Grund der Fig. 1 ermittelt werden, wenn der Druck des *Na*-Dampfs am unteren Ende des Rohrs, also über der Natriumoberfläche bekannt ist. Obwohl wir diesen Druck aus der gemessenen Temperatur des Natriumofens berechnen konnten, erschien uns eine Kontrolle erwünscht. Hierzu

wurde nach Abstellen der Flamme bei sonst gleichgehaltenen Bedingungen der Abschnitt II bis III des Rohrs abgekühlt und während einer Dauer von 10 Minuten der Natriumstrom an dieser Stelle ausgefroren. Die Menge des abgeschiedenen Natriums wurde durch Titration bestimmt und aus ihr mit Hilfe der KNUDSENschen Formel der Dampfdruck des Natriums zurückberechnet. Die Übereinstimmung war bis zu Drucken bis zu 10^{-2} mm gut, so dass wir damit die Berechtigung zur Anwendung der KNUDSENschen Gleichung bestätigen konnten.

Die starke Streuung der Messwerte ist wohl in erster Linie dadurch bedingt, dass die nicht unerheblichen Ungenauigkeiten der Hilfsmessungen gemeinsam in das Ergebnis eingehen. Wahrscheinlich wirkt daneben auch noch die erwähnte Wandreaktion als Störungsquelle, da sie durch Unterschiede in der Bräunung und Rauhigkeit des Glases und dergleichen in schwer kontrollierbarer Weise beeinflusst wird.

Die Berechnung der Lichtausbeute erfolgte wie in der I. Mitteilung auf Grund der Annahme, dass zur Emission eines Lichtquants bei der Cl_2-(bzw. Br_2-)Reaktion eine primäre und eine sekundäre Umsetzung nach dem Schema

$$1.\ Na + Cl_2 = NaCl + Cl,$$
$$2.\ Na_2 + Cl = NaCl + Na$$

nötig ist, und bei der $HgCl_2$-Reaktion ebenfalls zwei aufeinanderfolgende Umsetzungen

$$1.\ Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl,$$
$$2.\ Na + HgCl = NaCl + Hg.$$

Das ergibt 100% Lichtausbeute bei 1 HK der D-Linie für $2{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ Mol umgesetzten $NaCl$ in der Sekunde.

Zusammenfassung.

1. Die Lichtausbeute der hochverdünnten Flammen lässt sich um das Vielfache steigern, indem man das Halogen (bzw. flüchtige Halogensalz) durch eine Düse in einen Strom überschüssigen Natriumdampfes einführt. Beispielsweise erhält man für die Düsenflamme von Natrium und Chlor 35% Lichtausbeute gegen höchstens 0·5% ohne Düse. Die erhöhte Lichtausbeute in Düsenflammen ist dadurch bedingt, dass der Partialdruck des Natriumdampfes in diesen viel höher ist als in Flammen ohne Düse.

2. In dem Rohr herrscht ein annähernd gleichmässiger Partialdruck des Natriumdampfes, als dessen mittlerer Wert der Partialdruck an der Düsenmündung (der sich berechnen lässt) genommen werden kann. Durch Variierung des mittleren Partialdrucks des Natriums wurde die Abhängigkeit der Lichtausbeute von diesem Partialdruck im Bereich von $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mm untersucht. Die Lichtausbeute steigt bei allen untersuchten Flammen (Cl_2, Br_2, $HgCl_2$) mit steigendem Partialdruck des Natriumdampfes stets an, am stärksten bei Chlor von 0·5% auf etwa 30%, bei Brom von 2% auf etwa 18%, bei $HgCl$ von 1% auf etwa 7%.

3. Für die Erklärung dieser Erscheinung ist es entscheidend, dass die Kurvenformen für Chlor und Brom eine ganz andere, und zwar viel steilere ist als für Sublimat. Dies führt zur Annahme, dass die Lichtausbeute der erstgenannten Flammen bei Erhöhung des Natriumdrucks dadurch eine besondere Steigerung erfährt, dass der molekulare Anteil des Natriumdampfes anwächst. Diese Erklärung wird in den folgenden Mitteilungen durch weiteres Versuchsmaterial und rechnerische Durcharbeitung bestätigt.

Über hochverdünnte Flammen. III.

Die Natrium-Chlorflamme. Beweis und Ausbau des Reaktions- und Leuchtmechanismus. Die beiden Reaktionstypen. Überblick über die ganze Untersuchung.

Von

M. Polanyi und G. Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Wie *Na*-Atome mit *Cl*-Molekülen, so reagieren auch *Cl*-Atome mit Na_2-Molekülen bei jedem Stoss — dagegen reagieren *Cl*-Atome mit *Na*-Atomen mindestens 10000 mal langsamer. Aus der Schwächung der Lumineszenz durch Überhitzung ergibt sich die Diss. Wärme von Na_2 zu 18 ± 2 kcal. Auf Grund dieser Zahlen lassen sich alle gemessenen Niederschlags- und Lichtverteilungen, usw. berechnen.

Der Mechanismus der Reaktionen und der Luminescenz in hochverdünnten Flammen der Alkalidämpfe mit Halogenen und Halogeniden ist in den vorangehenden Mitteilungen in folgender Weise angenommen worden:

Typus I. Alkalimetalldämpfe und Halogene, z. B. $Na + Cl_2$.

1. Primäre Umsetzung ist eine Gasreaktion:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl + 35 \text{ kcal},$$

welche als „Elementarreaktion" bei jedem Zusammenstoss vor sich geht. Da die Wärmetönung kleiner als die Anregungsenergie der *D*-Linien (48·5 kcal) ist, verläuft diese Reaktion lichtlos.

2. Sekundärreaktion ist die Umsetzung der primär gebildeten *Cl*-Atome mit dem *Na*-Dampf. Diese geht auf zwei Wegen vor sich, und zwar: a) in überwiegender Weise an der Wand:

$$Na + Cl = NaCl,$$

ohne Licht anzuregen; b) im Gasraum nach dem Schema:

$$Na_2 + Cl = NaCl + Na + \text{etwa } 75 \text{ kcal}.$$

3. Das Licht wird von der Sekundärreaktion b) angeregt, und zwar so, dass das entstehende energiereiche *NaCl*-Molekül auf ein an der Reaktion unbeteiligtes *Na*-Atom stösst.

Typus II. Alkalimetalldämpfe mit flüchtigen Halogensalzen, z. B. $Na + HgCl_2$.

1. Primärreaktion:

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl + \text{etwa } 25 \text{ kcal.}$$

2. Sekundärreaktion:

$$Na + HgCl = NaCl + Hg + \text{etwa } 53 \text{ kcal}^{1)}.$$

Beide verlaufen hauptsächlich als Elementarreaktionen im Gasraum, also bei jedem Zusammenstoss.

3. Das Licht wird durch die bei der Sekundärreaktion entstehenden energiereichen $NaCl$-Moleküle angeregt, indem diese gegen ein Na-Atom stossen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Typus I, und zwar mit dem Beispiel $Na + Cl_2$. Gelegentlich werden auch Beobachtungen über Typus II zum Vergleich herangezogen. In der Hauptsache werden neue Versuche beschrieben, welche das bisher noch lückenhafte Beweismaterial für den vorgeschlagenen Mechanismus ergänzen und das Bild, das wir uns von der Reaktion gemacht haben, auch noch quantitativ verschärfen.

I. Licht und Niederschlag der Düsenflamme.

Eine Düsenflamme (II. Mitteilung) erhält man nach Anordnung der Fig. 1, indem man das Halogen usw. durch ein engeres Rohr in einen überschüssigen Na-Dampfstrom einführt. Wir haben die Verteilung des Niederschlages und des Lichtes solcher Flammen ausgemessen und ein Versuchsergebnis als Beispiel in Fig. 1 eingetragen. Man sieht, dass der Niederschlag sich in einer schmalen Zone beiderseits der Düsenmündung bildet, die Verteilung der Lichtemission dagegen von einer etwa fünfmal breiteren Glockenkurve dargestellt wird, die nach unten zu (entgegen der Richtung der Na-Strömung) etwas flacher abfällt, als nach der anderen Seite, aber nach beiden Richtungen deutlich breiter ist als die Niederschlagskurve. Das Beispiel, das wir hier geben, bezieht sich auf $Na + Cl_2$, doch findet sich diese Erscheinung, wie später gezeigt werden soll, auch bei den anderen Reaktionen vom Typus I. Dagegen ist bei Reaktionen vom Typus II die Lichtkurve nicht breiter als die Niederschlagskurve (V. Mitteilung). Bei

[1]) Wärmetönung berechnet unter Zugrundelegung der optischen Messungen von A. Terenin, Z. Physik 44, 713. 1927 und der Bildungswärme von $HgCl_2$ aus den freien Atomen, die sich (unter Berücksichtigung der Verdampfungswärmen von Hg und $HgCl_2$) zu 106 kcal ergibt. Vgl. V. Mitteilung.

Reaktionen vom Typus I entstehen also an der Düse weniger Lichtquanten pro Umsetzung, als in etwas grösserem Abstand von der Düse; dagegen fehlt diese Erscheinung bei den Reaktionen vom Typus II.

Hiermit ist erwiesen, dass an der Stelle, wo das Cl_2 in den Na-Strom eintritt, zunächst eine Reaktion vor sich geht, welche weniger oder kein Licht anregt, auf diese folgt dann eine zweite Reaktion, welche häufiger oder ausschliesslich zur Lichtanregung führt.

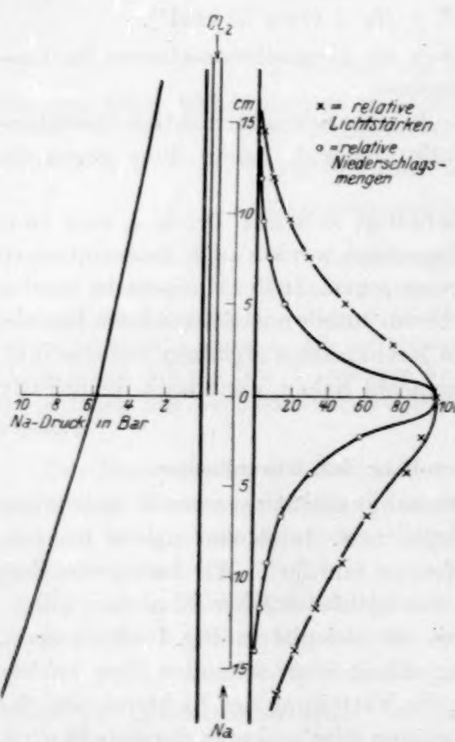


Fig. 1. Verteilung von Licht und Niederschlag der Düsenflamme von $Na + Cl_2$ (rechts). In der Mitte schematisches Bild des Reaktionsrohres mit der etwas seitlich gestellten Düse (siehe Abschnitt VI). Links der Druckverlauf des Na-Dampfes in dem Reaktionsrohr.

Zur Aufklärung dieser Tatsache wird man die Bedingungen untersuchen, unter denen die Umsetzung bzw. die Lichtemission in verschiedenen Teilen der Reaktionszone erfolgt. Die Verteilung des Na-Druckes ersieht man aus dem Schaubild, das links in Fig. 1 eingezeichnet ist. [Sie ist gezeichnet auf Grund der Annahme, dass die ganze Umsetzung in dem Querschnitt an der Düsenmündung erfolgt. Wir haben uns davon überzeugt, dass die genauere Ausrechnung mit Hilfe der Formel $p_{Na} = \frac{1}{K_1} \iint u \, dx$ [1]) (K_1 = Rohrwiderstand für die Na-Strömung, u = Umsatz in einem Querschnitt, x = Rohrlänge) keine merkliche Abweichung von dem auf dem einfacheren Wege gewonnenen Ergebnis bringt.] Man sieht, dass die Zunahme der Lichtausbeute nach beiden Seiten von der Düsenmündung ihre Erklärung nicht in dem Abfall des Na-Druckes finden kann, da dieser nach der einen Seite zu-, nach der anderen abnimmt. Nur die

[1]) I. Mitteilung.

erwähnte geringe Asymmetrie der Lichtkurve kann auf diesen Abfall zurückzuführen sein.

Dagegen könnte der Umstand, dass die Konzentration des einströmenden Chlors nach beiden Seiten von der Düse abfällt, für die Erscheinung massgebend sein, indem man annimmt, dass sie auf einer auslöschenden Wirkung der Cl_2-Moleküle beruht, welche zur Folge hat, dass unmittelbar an der Düse die naszenten $NaCl$-Moleküle meistens gegen Cl_2 stossen, anstatt Na-Atome anzuregen. Es gibt eine grössere Zahl von Gründen, welche diese Auffassung widerlegen, doch genügt es hier, auf eine Überschlagsrechnung hinzuweisen bezüglich der Grösse des auslöschenden Wirkungsquerschnitts, dem man in diesem Sinne für die Cl_2-Moleküle anzunehmen hätte. In einem um 2 cm von der Düsenmündung entfernten Querschnitt (wo man bereits mit gleichmässiger Verteilung der Cl_2-Moleküle rechnen kann) ergibt sich in dem in Fig. 1 gezeigten Beispiel durch zweifache Integration der Niederschlagskurve die obere Grenze für den Partialdruck der Cl_2-Moleküle zu etwa dem 400sten Teil des Na-Druckes. An derselben Stelle müsste nach der zur Erörterung stehenden Auffassung das Licht zu etwa 97% durch die Cl_2-Moleküle ausgelöscht werden. Es müsste also das Cl_2 einen etwa 10^4mal grösseren Wirkungsquerschnitt haben als das Na. Da aus anderen Versuchen zu schliessen ist, dass der Wirkungsquerschnitt des Natriums etwa zweimal grösser als der normale ist, müsste man für Cl_2 einen $2 \cdot 10^4$fachen Wert annehmen. Eine solche Möglichkeit erscheint undiskutabel.

Da es demnach nicht an der Verschiedenheit der Bedingungen in den verschiedenen Rohrabschnitten liegt, dass die Lichtausbeute verschieden ausfällt, so muss es zumindest zwei verschiedene $NaCl$-erzeugende Reaktionsarten geben: eine erste, schnellere, wenig oder kein Licht erzeugende, und eine zweite, langsamere, lichterzeugende. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit dem Reaktionsmechanismus Typus I. Den dort gegebenen speziellen Inhalt gewinnt sie auf Grund weiterer Beobachtungen, zu denen wir jetzt übergehen.

II. Überhitzung der Reaktionszone.

Bei den bisher erörterten Versuchen ist die Reaktionszone stets nur so hoch erhitzt worden, dass eine Kondensation von Na-Dampf vermieden blieb, also etwa auf die Temperatur des Na-Behälters. Da die Versuche bei etwa 300° C gemacht wurden, konnten wir ohne Störung durch die Glut der Heizdrähte eine Überhitzung der Reaktions-

zone um etwa 100° vornehmen. Dabei zeigte sich, dass das Leuchten der Reaktionen vom Typus I in erheblichem Masse geschwächt wird, wogegen die Reaktionen vom Typus II unbeeinflusst bleiben. In keinem Falle hat die Überhitzung einen merklichen Einfluss auf die Niederschlagsverteilung.

Diese Erscheinung kann nicht darauf beruhen, dass etwa Molekülpaare mit kleiner Relativgeschwindigkeit bevorzugt sind, und dass der Anteil an solchen Paaren bei wachsender Temperatur abnimmt, denn eine solche Abnahme erfolgt nach der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, was die Grössenordnung des gefundenen Effekts nicht entfernt deckt.

Die Ursache muss daher darin gelegen sein, dass der Umfang der Gasreaktion, welche die Lichtanregung bedingt, mit der Temperatur abnimmt. Dabei gibt es nun wieder zwei Möglichkeiten: a) die lichtanregende Gasreaktion nimmt ab, weil die Überhitzung eine Wandreaktion, die ihr parallel läuft, beschleunigt; b) ihr Umfang nimmt ab, weil ihre Geschwindigkeit herabgedrückt wird und dadurch eine parallele Wandreaktion begünstigt wird.

Die Erklärung a) würde besagen, dass die Bestandteile, welche das Licht anregen, bei der Überhitzung durch die in ihrer Geschwindigkeit erhöhte Wandreaktion so schnell abgefangen werden, dass ihre Gelegenheiten zur Reaktion mit *Na*-Dampf im Gasraum stark vermindert werden. Das geht darauf hinaus, dass das Licht nach Massgabe der verringerten Laufstrecke dieser Bestandteile abnimmt; man hätte also bei Abnahme des Lichtes auf etwa den fünften Teil eine entsprechend schmalere Lichtzone zu beobachten. Die Messung ergibt aber keine Abnahme der Breite. Ein Versuch, der zu einer scharfen Widerlegung der Erklärung a) führt, ist auch der folgende: es wird eine partielle Überhitzung der Reaktionszone vorgenommen, derart, dass nur der mittlere Teil überhitzt wird. Das Leuchten geht dann in diesem Teil der Temperaturerhöhung entsprechend zurück, während die beiden nicht überhitzten Enden der Flamme unverändert bleiben (Fig. 2). Man erkennt, dass die lichterzeugenden Bestandteile in unveränderter Menge durch die überhitzte Zone in die peripheren Teile der Flamme gelangen.

Es bleibt also nur die Erklärung b) übrig, wonach die Geschwindigkeit der Leuchtreaktion durch die Überhitzung erniedrigt wird. Eine solche Verlangsamung kann nur darauf beruhen, dass der eine Reaktionspartner molekular ist und durch die Überhitzung dissoziiert

wird. Es kann sich dabei im vorliegenden Falle nur um die Dissoziation des molekularen Anteils im *Na*-Dampf handeln, so dass wir hiermit die Schlussfolgerung erreichen, dass die lichterzeugende Reaktion in einer Umsetzung der Na_2-Moleküle besteht.

Das Chlor reagiert also auf zweierlei Arten mit dem *Na*-Dampf: einerseits mit atomarem *Na* — dieses muss die schnellere Reaktion sein, die unmittelbar an der Düse vor sich geht —, andererseits mit molekularem Na_2 in einer Reaktion, die das Licht erzeugt und infolge der geringeren Na_2-Konzentration langsamer verläuft. Es kann nicht

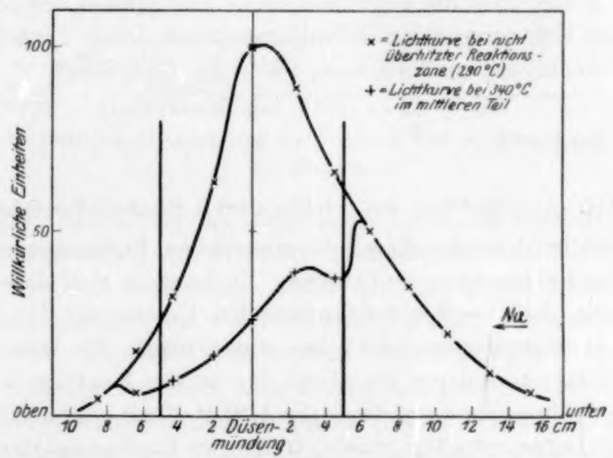


Fig. 2. Schwächung des Lichtes durch Überhitzung. Überhitzt wurde eine Zone von je 5 cm über und unter der Düse. Die ungleichmäßige Wirkung der Überhitzung rührt von der Heizwirkung der aussen längs des Rohres hochsteigenden Luftströmung her.

dieselbe Form des Chlors sein, die in beide Reaktionen eingeht, sonst müsste das Verhältnis beider Umsätze (die Lichtausbeute) in den verschiedenen Teilen der Flamme lediglich eine Funktion des *Na*-Druckes sein, also annähernd konstant bleiben, was durch den verschiedenartigen Verlauf der Licht- und Niederschlagskurven (vgl. Abschnitt I) entschieden widerlegt wird. Wenn wir also nicht angeregte Zustände der Halogene mit sehr grossen Lebensdauern ad hoc annehmen wollen, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, dass die nicht-leuchtende Primärreaktion zwischen *Na*-Atomen und Cl_2-Molekülen vor sich geht, die leuchtende Sekundärreaktion dagegen zwischen *Cl*-Atomen und Na_2-Molekülen im Sinne:

Primär:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl + 35\,\text{kcal (nicht-leuchtend)},$$

sekundär:

$$Na_2 + Cl = NaCl + Na + \text{etwa } 75\,\text{kcal}^{1)}\ \text{(lichtanregend)}.$$

Wie bereits erwähnt, beweist der auslöschende Effekt der Überhitzung nicht nur, dass die lichtanregende Umsetzung über Na_2-Moleküle führt, sondern zugleich auch, dass eine sekundäre Wandreaktion in erheblichem Umfange vorhanden sein muss, die mit der leuchtenden Gasreaktion in Konkurrenz steht. Diese Feststellung gewinnt nunmehr die Form, dass die Cl-Atome nicht nur gemäss der oben angeschriebenen lichtanregenden Sekundärreaktion durch Umsetzung mit den Na_2-Molekülen, sondern auch nach der Gleichung:

$$Na + Cl = NaCl\ \text{(an der Wand)}$$

verzehrt werden[2]).

III. Auslöschung des Lichts durch Stickstoffzusatz.

Wir wollen hier das Ergebnis einer neuen Prüfung von Punkt 3 unseres Reaktionsschemas mitteilen. Es handelt sich dabei um die Behauptung, dass bei der lichtanregenden Umsetzung der Na_2-Moleküle mit Halogenatomen nicht das abgespaltene Na-Atom angeregt wird, sondern ein anderes Na-Atom, das an der Reaktion unbeteiligt ist. Diese Schlussfolgerung, die in der I. Mitteilung auf Grund spektroskopischer Daten erhalten wurde, führt zur Forderung, dass die Zufügung eines trägen Fremdgases die Lichtausbeute vermindert, weil die naszenten $NaCl$-Moleküle durch Zusammenstösse mit dem Fremdgas energetisch entwertet werden und dadurch für die Anregung von Na-Atomen verloren gehen. Die Versuche, die wir in dieser Richtung unternommen haben, führten zu einer Bestätigung dieser Forderung und ausserdem zu einigen neuen Feststellungen, die es lohnend erscheinen lassen, sie hier etwas ausführlicher mitzuteilen.

Aus technischen Gründen mussten wir eine Anordnung verwenden, wie sie in Fig. 3 gezeigt wird. Das Natrium tritt hier durch die Düse in einen Überschuss von Chlor, es liegt also eine Umkehrung

---

1) Die Dissoziationswärme von Na_2 zu 18 kcal angenommen (siehe weiter unten Abschnitt IV. 3). 2) Es bleibe dahingestellt, wie weit etwa die Wandreaktion der Cl-Atome auch in einer Molekülbildung $Cl + Cl = Cl_2$ besteht. Dass sie nicht die ausschlaggebende ist, schliessen wir aus dem ganzen Zusammenhang der nachfolgenden Erörterungen.

der früher verwendeten Düsenflamme vor[1]). Die Helligkeit wurde mit direkter Photometrierung (vgl. Abschnitt VI) zuerst ohne Fremdgas, dann bei verschiedenen Stickstoffdrucken gemessen. Der Stickstoff zirkulierte in der Apparatur in der Weise, wie es die Figur angibt. Wir haben uns davon überzeugt, dass der Stickstoffzusatz bei den Zirkulationsbedingungen, wie sie bei uns vorlagen, keine Änderung in der *Na*-Menge verursachte, die durch die Düse geht (Fehlergrenze 10%).

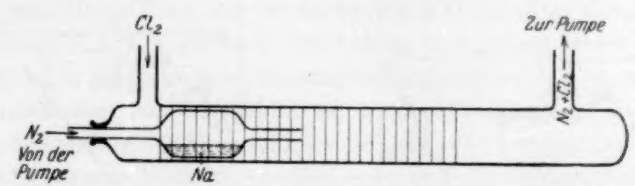


Fig. 3. Anordnung zur Beobachtung der Wirkung von N_2-Zusatz auf die Chemiluminescenz.

Bei der Darstellung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass auch bei Abwesenheit von Stickstoff eine auslöschende Wirkung durch das in Überschuss vorhandene Chlor vorliegt, dessen Druck aus den Versuchsbedingungen auf $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ mm geschätzt werden kann. Wir zählen diesen Chlordruck jeweils zum Stickstoffdruck hinzu (Fig. 4).

Die Versuche erweisen, dass die Beimengung von Stickstoff den erwarteten Effekt herbeiführt, indem sie auslöschend wirkt. Es handelt sich dabei nicht um die Auslöschung der angeregten *Na*-Atome durch Stösse zweiter Art, da der Druck, bei dem Stickstoff die *Na*-Fluorescenz auf die Hälfte auslöscht, erst bei 20 mm erreicht wird. Man könnte allerdings daran denken, dass die wiederholte Reabsorption der *D*-Linie bei den hier vorhandenen *Na*-Dampfdichten zu einer so grossen scheinbaren Erhöhung der Lebensdauer angeregter *Na*-Atome führt, dass bereits die verwendeten kleinen Stickstoffdrucke auf diese auslöschend wirken. Eine angenäherte Berechnung der Reabsorptions- bzw. Reemissionszahl für die gegebenen Verhältnisse, die sich auf die nach W. Voigt berechneten Absorptionskurven des *Na*-Dampfes[2]) gründet, ergab jedoch nur etwa 50malige durchschnittliche Reemission. Hierdurch kann wohl eine auslöschende Wirkung von 10% bei

[1]) Eine solche Flamme hat im Gegensatz zu den gewöhnlichen Düsenflammen eine viel geringere Lichtausbeute (Grössenordnung 0·1%), da die Umsetzung sich nicht in einem Überschuss von *Na*-Dampf vollzieht. [2]) Siehe Hasche, Polanyi und Vogt, Z. Physik **41**, 583. 1927.

den höchsten verwendeten Stickstoffdrucken bedingt sein, doch bleibt der weit überwiegende Teil des beobachteten Effekts unerklärt und muss auf eine Behinderung der Stösse zwischen naszenten *NaCl*-Molekülen und *Na*-Atomen zurückgeführt werden.

Zur Kontrolle unserer Ergebnisse an der Chlorflamme haben wir noch Versuche über die Auslöschung von Jod- und Sublimatflammen ausgeführt (Fig. 5 und 6) und dabei ein ganz ähnliches Verhalten gefunden.

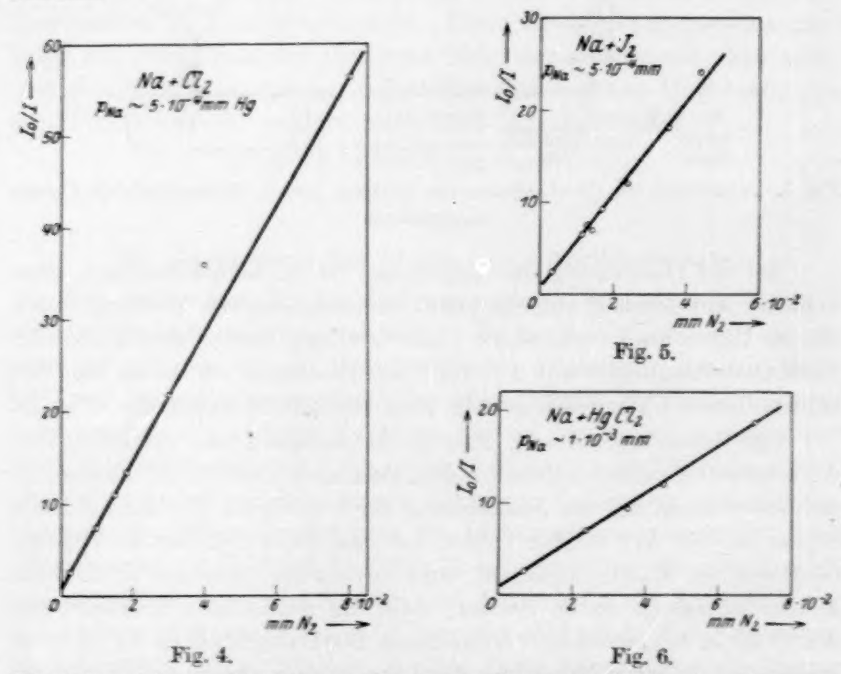


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 4, 5 und 6. Auslöschung des Luminescenzlichtes durch N_2. J_0 = Ausgangshelligkeit; J = abgeschwächte Helligkeit.

Für die quantitative Darstellung der Versuche ist folgende, in Anlehnung an die von Stern und Volmer stammende Berechnung der Fluorescenzauslöschung[1]) verständliche Formel anzunehmen:

$$\frac{I_0}{I} = \left(1 + \frac{p}{a_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{p}{a_2}\right), \qquad (1)$$

wo I_0 die Lichtstärke bei der Auslöschung Null, I bei dem auslöschenden Druck p ist und a_1 und a_2 Konstanten sind, die für die Aus-

[1]) Physikal. Ztschr. **20**, 183. 1919.

löschung der naszenten $NaCl$-Moleküle bzw. der angeregten Na-Atome durch Stickstoff massgebend sind und den Halbwertsdruck der betreffenden Auslöschung angeben. Dabei ist:

$$a_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot p_1, \tag{2}$$

wo σ_1 bzw. σ_2 den Wirkungsquerschnitt der naszenten $NaCl$-Moleküle in bezug auf Na bzw. N_2, p_1 den Na-Dampfdruck bedeutet.

Die geradlinige Form der beobachteten Kurven zeigt also, dass wir in Gleichung (1) $a_2 \gg p$ anzunehmen haben, und liefert somit eine Bestätigung dafür, dass die Auslöschung der angeregten Na-Atome neben der der naszenten $NaCl$-Moleküle zu vernachlässigen ist. Jedoch ist infolge der Streuung der Messpunkte eine schwache quadratische Krümmung nicht auszuschliessen, so dass man bei der rechnerischen Verwertung der Ergebnisse sich etwa auf folgendes beschränken muss:

Indem man in Gleichung (1) den zweiten Faktor auf der rechten Seite vernachlässigt, gewinnt man für zwei Wertepaare J_a, p_a und J_b, p_b die Beziehung:

$$\frac{J_b}{J_a} = \frac{a_1 + p_a}{a_1 + p_b}.$$

Das ergibt für unsere Versuche:

mit Chlor: $a_1 = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$
„ Jod: $a_1 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$
„ Sublimat: $a_1 = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$,

was nach Gleichung (2) auf Grund der in den Figuren angegebenen Na-Drucke in allen drei Fällen:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 4 \text{ bis } 5$$

liefert[1]). Hiernach wäre der Wirkungsquerschnitt von N_2 für die Übernahme der Energie naszenter $NaCl$-(bzw. NaJ-)Moleküle etwa vier- bis fünfmal kleiner als jener von Na.

---

[1]) In Mitteilung V ergibt sich, dass der Wirkungsquerschnitt naszenter $NaCl$-Moleküle bei Zusammenstössen mit Na-Atomen das doppelte des normalen gastheoretischen Wertes beträgt. Man könnte demzufolge aus den Werten, die sich hier für $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ ergeben, den Schluss ziehen, dass naszente $NaCl$-Moleküle, öfter als einmal (und zwar etwa zweimal) mit N_2 zusammenstossen müssen, um energetisch entwertet zu werden. Doch scheinen uns die Messungen nicht so sicher zu sein, dass man diesen Schluss mit Bestimmtheit zu ziehen berechtigt wäre.

IV. Weitere Beobachtungen und Argumente.

In diesem Abschnitt werden eine Reihe von Forderungen, die sich aus unseren Anschauungen ergeben, geprüft, ferner auch Beobachtungen verwertet, die auf diese Bezug haben und schliesslich, fussend auf unserer Betrachtungsweise, noch einige Punkte des Mechanismus quantitativ verschärft.

1. Einführung von Na-Dampf in Cl_2-Überschuss.

Mit Hilfe einer Anordnung, wie sie in Fig. 3 auf S. 37 gezeigt wird, lässt sich direkt nachweisen, dass Na-Dampf nach wenigen Stössen mit Cl_2-Molekülen im Gasraum abreagiert. Bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm Chlor erscheint vor der Düse in den Gasraum hineinragend eine Na-Flamme. Wenn der Na-Dampf mit Chlor nur an der Wand reagieren könnte, müsste er durch das Chlor teilweise an die äusseren Rohrwände gelangen und auch an diesen ein Leuchten hervorrufen, was nicht der Fall ist.

2. Induzierte Chlorwasserstoffbildung.

Die Tatsache, dass bei Anwesenheit von Wasserstoff die Umsetzung von Na-Dampf in Chlor zu Chlorwasserstoffbildung führt[1]), liefert den direkten Beweis dafür, dass in der Flamme Cl-Atome entstehen. Wenn man denselben Versuch mit Na und $HgCl_2$ macht, entsteht kein Chlorwasserstoff (bei den diesbezüglichen Versuchen wäre noch 1% der dem Umsatz äquivalenten HCl-Menge nachweisbar gewesen). Das bestätigt den für Typus II angenommenen Mechanismus.

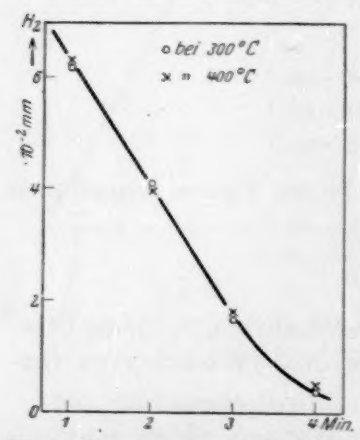


Fig. 7. Verzehrungsgeschwindigkeit von H_2. Ordinate = Restdruck von H_2 nach den als Abszissen angegebenen Zeiten.

Unsere Erklärung der Abschwächung des Lichtes durch Überhitzung bei Reaktionen vom Typus I nimmt an, dass es sich dabei nicht um eine erhöhte Geschwindigkeit der Reaktion von Cl-Atomen mit Na-Dampf handelt, sondern lediglich um Zurückdrängung der leuchtenden Gasreaktion durch thermische Dissoziation der Na_2-Moleküle. Es steht hiermit im Einklang, dass die Verzehrungsgeschwindigkeit von beigemischtem Wasser-

[1]) St. v. Bogdandy und M. Polanyi, Z. Elektrochem. **33**, 554. 1927.

stoff bei Überhitzung der Reaktionszone keinen Abfall zeigt. Einer von drei diesbezüglichen Versuchen mit gleichem Resultat ist in Fig. 7 zu sehen.

3. Abschwächung der Luminescenz durch Überhitzung und Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle.

Wenn man die in Abschnitt II beschriebene Abschwächung des Lichtes durch Überhitzung der Reaktionszone vornimmt, stellt sich dabei eine Verlängerung der Leuchtzone nicht ein. Man sieht dies z. B. aus dem in Fig. 2 gezeigten Versuch. Daraus folgt, dass, wenn unsere Deutung der Lichtabschwächung zutrifft, man zugleich anzunehmen hat, dass die Wandreaktion der *Cl*-Atome gegenüber deren Umsetzung im Gasraum von vornherein stark überwiegt. Durch die Überhitzung wird nämlich, wie man an der Abnahme des Lichtes erkennt, der grösste Teil der Gasreaktion ausgeschaltet und es müssen die *Cl*-Atome, die sich an dieser beteiligt haben, nunmehr an der Wand abreagieren. Nur wenn die hierdurch bedingte Zunahme der Wandreaktion verhältnismässig unbedeutend ist, kann eine merkliche Verlängerung der Leuchtzone ausbleiben.

Man kann also so rechnen, dass das von der Flamme emittierte Licht bei festgehaltenen Werten von *Na*-Druck und Umsatz einfach proportional dem jeweiligen molekularen Anteil des *Na*-Dampfes ist. Eine Messung der Lichtstärke bei verschiedenen Graden der Überhitzung muss also die Dissoziationskurve des *Na*-Dampfes ergeben. Da es unzweckmässig erschien, die gleiche Flamme mit und ohne Überhitzung zu untersuchen, ist eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Überhitzungsgraden, unter sonst möglichst ähnlichen Verhältnissen, gemacht worden. Die Verschiedenheiten der Umsätze wurden ausgeglichen, indem statt der Lichtstärke die Lichtausbeute (ϱ = Lichtmenge pro Umsatzeinheit) verwendet wird. Verschiedenheiten der *Na*-Drucke (p_1) werden korrigiert auf Grund der empirisch gefundenen und auch theoretisch verständlichen Beziehung: $\frac{\varrho}{p_1^2} = f(T)$ (siehe Abschnitt V).

Für die mit Hilfe dieser Beziehung auf ein konstantes p_1 reduzierten Werte von ϱ gilt nun:

$$\frac{d \log \varrho}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}, \tag{3}$$

und $\log \varrho$ muss mit $\frac{1}{T}$ linear zusammenhängen. Die Bestätigung hier-

für liefert Fig. 8, aus der sich für die Dissoziationswärme von Na_2 ein Wert:

$$Q = 18 \pm 2 \text{ kcal}$$

ergibt.

Diese Dissoziationswärme reiht sich in zwangloser Weise an diejenige von K_2 (15 kcal) an[1]). Das Verhältnis $\frac{Q_{Na_2}}{Q_{K_2}}$ ist etwa gleich dem Verhältnis der Verdampfungswärmen: $\frac{26{\cdot}0}{20{\cdot}1}$.

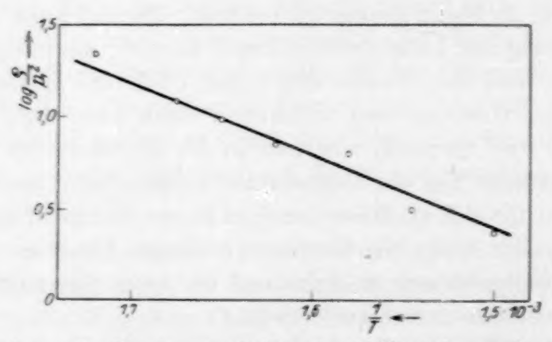


Fig. 8. Schwächung des Luminescenzlichtes durch Überhitzung der Reaktionszone. ϱ = Lichtausbeute, p_1 = Natriumdruck in der Reaktionszone.

Eine Bestätigung dieser Schlussfolgerungen wird dadurch geliefert, dass auch zwei andere Reaktionen vom Typus I, $Na + Br_2$ und $Na + J_2$, denselben Wert der Dissoziationswärme ergeben, worüber später berichtet wird[2]).

[1]) Siehe CARELLI und PRINGSHEIM, Z. Physik 44, 643. 1927. Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist von F. W. LOOMIS (Phys. Rev. 31, 323. 1928) die Dissoziationswärme von Na_2 optisch zu $23 \pm 2{\cdot}3$ kcal bestimmt worden. Es wäre hiernach anzunehmen, dass der richtige Wert für die Dissoziationswärme bei 20 kcal gelegen ist, was noch innerhalb der Fehlergrenzen sowohl unserer Bestimmung, wie als auch derjenigen von LOOMIS zulässig ist. Ein höherer Wert, als 20 kcal ist nicht möglich, da sonst die Reaktion $Na_2 + J = NaJ + Na$ weniger als 48·3 kcal produzieren würde und somit die D-Linie nicht anregen könnte, — jedenfalls nicht mit der gefundenen sehr hohen Wahrscheinlichkeit von 0·3—0·5 (siehe Mitteilung IV „wahre Lichtausbeute").

[2]) Eine Bestätigung für das hier gekennzeichnete Verhalten der Reaktionen vom Typus I ergeben auch Beobachtungen an Flammen von $K + Cl_2$, denen etwas Na beigemischt war. Im Licht solcher Flammen überwiegt für das Auge, wegen seiner besonderen Empfindlichkeit für gelbes Licht, die D-Linie. Diese Flammen zeigen alle Merkmale des Typus I:

Es steht mit unserer Anschauung im Einklang, dass, wie bereits erwähnt, bei Reaktionen vom Typus II die Überhitzung der Reaktionszone keine Abschwächung des Lichts herbeiführt. Das hängt damit zusammen, dass die Bevorzugung der Na_2-Moleküle bei den Reaktionen vom Typus I durch den Umstand begründet ist, dass hier atomares Halogen mit dem Natriumdampf in Reaktion tritt und die Reaktion $Na + Cl = NaCl$ im Gasraum, als reine Vereinigungsreaktion, nur mit unmerklicher Ausbeute vor sich geht. Bei den Reaktionen vom Typus II dagegen ist auch die lichtanregende Sekundärreaktion eine doppelte Umsetzung, womit jede Ursache für eine Bevorzugung des molekularen Natriumdampf-Anteiles fehlt.

4. Dissoziationsgrad.

Aus dem Versuch, in dem nur der mittlere Teil der Reaktionszone überhitzt wurde (Fig. 2), ist aus der abrupten Änderung des Lichtes an der Grenze der überhitzten Zone zu ersehen, dass sich in einem Na-Strom das Dissoziationsgleichgewicht, wenn es in einem Querschnitt gestört ist, sehr schnell, also schon längs einer kurzen, mit der Rohrdicke vergleichbaren Strömungsstrecke einstellt. Wenn wir also beurteilen wollen, ob die Anzahl der vorhandenen Na_2-Moleküle ausreicht, um durch ihre Zersetzung die emittierte Lichtmenge zu erklären, haben wir etwa folgendermassen zu rechnen:

Durch einen Rohrquerschnitt strömen bei vorausgesetztem Dissoziationsgleichgewicht pro Sekunde m Moleküle Na_2. Ist die Anzahl der Lichtquanten, die in Nachbarschaft dieses Querschnitts in einem Abschnitt von 2 cm Länge emittiert werden, nicht etwa grösser als m? Da uns eine genauere Kenntnis des Trägheitsmoments und der Eigenfrequenz der Na_2-Moleküle fehlt, setzen wir für die Dissoziationskonstante ($\varkappa$) nach der Herzfeldschen Näherungsformel[1]), bezogen auf die Druckeinheit von 1 Bar:

$$\varkappa \sim 10^{10} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}},$$

und hieraus mit $Q = 18000$ cal, $T = 600°$ abs.: $\varkappa \sim 3 \cdot 10^3$.

1. Lichtkurve breiter als Niederschlagskurve,
2. Lichtstärke steigt mit K-Druck steil an,
3. Überhitzung der Reaktionszone schwächt das Licht stark ab.

Ähnliche Flammen, die mit $HgCl_2$ gebrannt wurden, zeigten demgegenüber geringen Anstieg der Lichtausbeute mit dem Druck und keine Abschwächung des Lichts durch Überhitzung der Reaktionszone.

[1]) K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme Seite 193. (Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. Bd. III. 2. Aufl. 1925.)

Die *Na*-Dampfmenge, die durch den mittleren, am stärksten leuchtenden Teil der Flamme, z. B. bei dem Beispiel der Fig. 1, pro Sekunde durchströmt, beträgt etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec, der *Na*-Druck an dieser Stelle ist dabei etwa 5·7 Bar, und somit die Anzahl der durchströmenden Na_2-Mole pro Sekunde $2 \cdot 10^{-8}$. Das würde in dem betrachteten Rohrabschnitt eine Lichtemission von $1{\cdot}2 \cdot 10^{14}$ Quanten pro Sekunde ermöglichen, was beim Vergleich mit der Zahl der tatsächlich emittierten Quanten, die sich zu $7{\cdot}2 \cdot 10^{13}$ pro Sekunde ergibt, die Zulässigkeit unserer Vorstellung erweist. Für die übrigen Rohrabschnitte liegen die Verhältnisse natürlich noch günstiger. Stets ist eine ausreichende Zahl von Na_2-Molekülen zur Erklärung der Lichtemission vorhanden. Auch in den anderen, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen liegen ähnliche Verhältnisse vor.

5. Wandreaktion.

Wir führen hier zwei Beobachtungen an, die zeigen, dass die sekundäre Wandreaktion zwischen *Cl*-Atomen und *Na*-Dampf, zu deren Annahme wir geführt wurden, sich unter Umständen direkt bemerkbar macht.

Wenn man eine $Na + Cl_2$-Flamme durch Einlassen des Chlors in den *Na*-Strom zündet, erhält man zunächst nur eine kurze Flamme mit schwachem Licht, die nur ganz allmählich länger und stärker wird. Um die Einstellung normaler Verhältnisse zu beschleunigen, muss man die Flamme einigemal durch das Rohr laufen lassen, so dass es sich mit einer dünnen *NaCl*-Haut überzieht. Durch dieses Verfahren steigt das Licht schnell auf das mehrfache seiner ursprünglichen Länge und Stärke an.

Eine ähnliche anfängliche Hemmung durch die Wirkung der unbedeckten Wandfläche zeigt sich bei der vorhin erwähnten induzierten Wasserstoffspaltung. Auch diese setzt erst dann merklich ein, wenn die Wand sich mit *NaCl* überzogen hat[1]).

Diese Effekte finden ihre Deutung in einer Wandreaktion, welche die *Cl*-Atome vernichtet, und zwar besonders schnell dann, wenn die Wand noch nicht mit *NaCl* bedeckt ist.

Einen Hinweis hinsichtlich des Mechanismus dieser Wandreaktion liefert eine Beobachtung, die von Herrn H. Beutler gelegentlich der

---

[1]) Dieser Effekt ist bereits in der zitierten Arbeit von St. v. Bogdandy und M. Polanyi erwähnt; er trat bei uns noch viel stärker auf, weil wir mit sehr geringen Wasserstoffdrucken ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mm) arbeiteten.

Ausführung der I. Mitteilung gemacht wurde. Wenn sich in der Flamme eine Reihe von Glasringen befindet, wie sie dort zu der Bestimmung der Niederschlagsverteilung eingesetzt wurden, so beobachtet man, dass einzelne mit *Na*-Dampf gebräunte Ringe, die in die Reihe eingesetzt werden, eine erhöhte *NaCl*-Menge aufweisen (Fig. 9). Die Wandreaktion besteht also in einer Umsetzung von *Cl*-Atomen zu *NaCl* an der Wand.

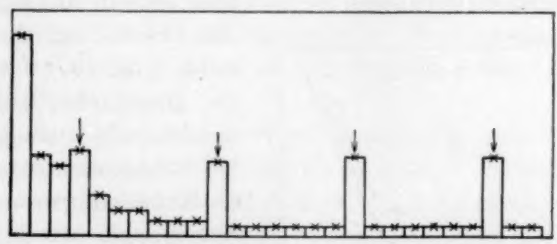


Fig. 9. Verteilung des *NaCl*-Niederschlages längs einer Reihe von Glasringen. Die Parallelogramme sind die *NaCl*-Mengen auf den einzelnen Glasringen. Die mit einem Pfeil bezeichneten Ringe wurden in stark gebräuntem Zustande eingesetzt. Jeder solcher Ring trägt eine aus der Reihe fallende grosse *NaCl*-Menge.

6. Druckanstieg der Lichtausbeute.

Eine weitere Stütze für unsere Schlussfolgerungen bezüglich des Mechanismus der Flammenvorgänge bietet die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Lichtausbeute, wie sie in der II. Mitteilung zuerst ausgeführt worden ist.

Um zu theoretisch besser verwertbaren Zahlen zu gelangen, und zugleich eine Kontrolle der früheren Messungen zu erhalten, haben wir die Messungen der Lichtausbeute bei wechselndem *Na*-Druck noch einmal vorgenommen, und zwar diesmal so, dass die Reaktionszone in allen Versuchen bei der gleichen Temperatur von 308° C gehalten wurde, statt wie früher, die Temperatur derjenigen des flüssigen Natriums anzupassen. Das Ergebnis zeigt Fig. 10. In diesen Versuchen ist also, im Gegensatz zu den früheren, insofern die Temperatur des flüssigen Natriums unterhalb 308° C gelegen war, eine „Überhitzung“ der Reaktionszone vorhanden und wir können sie mit den früheren Versuchen nur vergleichen, indem wir dieser Überhitzung Rechnung tragen, was auf Grund unserer in Punkt 3 dieses Abschnitts mitgeteilten Messungen des Überhitzungseffekts erfolgen kann. Die Rückberechnung der Intensitäten derart überhitzter Flammen aus unseren Messungen führte in der Tat zu einer Bestätigung der früheren Ver-

suchsreihe. Auch die Druckabhängigkeit der Lichtausbeute bei $HgCl_2$ wurde auf diese Weise wieder untersucht (siehe I. Mitteilung); dem Umstand entsprechend, dass die Überhitzung hier wirkungslos ist, erhielten wir dieselbe Kurve wie in der II. Mitteilung (gestrichelte Kurve in Fig. 10).

Ziehen wir noch die Messungen an Jod- und Bromflammen heran, über die später berichtet wird, so können wir aussprechen, dass bei den Reaktionen vom Typus I die Lichtausbeute in Abhängigkeit vom Na-Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $10 \cdot 10^{-3}$ mm gegen die Druckachse konvex (etwa quadratisch) ansteigt, wogegen bei Reaktionen vom Typus II die Krümmung in umgekehrtem Sinne liegt, wobei der grösste Teil des Anstiegs sich auf die Gegend kleinster Drucke beschränkt.

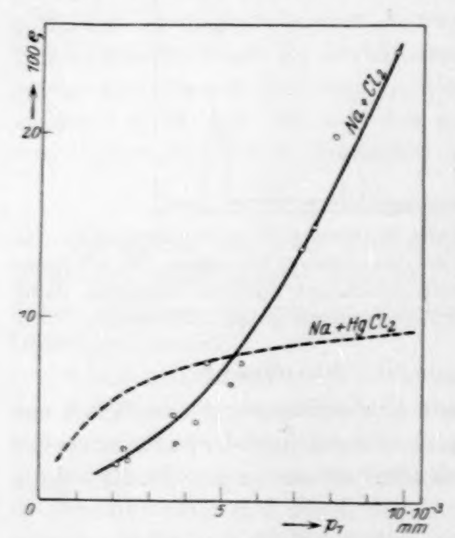


Fig. 10. Abhängigkeit der Lichtausbeute (ϱ) vom Partialdruck des Natriumdampfes (p_1).

Es ist also bei den Reaktionen vom Typus I ein zusätzlicher Grund für den Anstieg der Lichtausbeute vorhanden, der bei solchen vom Typus II fehlt. Das ist ohne weiteres verständlich, wenn das Licht durch eine Zersetzung von Na_2-Molekülen entsteht. Insbesondere wäre zu erwarten, dass, wenn der Umfang der Wandreaktion sich mit wachsendem Na-Druck nicht erhöht, die Lichtausbeute dem Assoziationsgrad des Na-Dampfes entsprechend etwa mit dem Quadrat des Na-Druckes ansteigt. Dies trifft für die bei höheren Na-Drucken gelegenen Teile der Kurven tatsächlich zu, im unteren Teil ist der Anstieg weniger steil: es scheint, dass die Wandreaktion in diesem Gebiet noch einen Anstieg erfährt. Setzt man die Wandreaktion mit einer (zunächst unbestimmten) Potenz ω des Na-Druckes (p_1) in der Form:

$$u_2'' = o k_2'' p_1^{\omega} p_3$$

(o = Oberfläche der Längeneinheit des Rohres, k_2'' = Geschwindigkeitskonstante der Wandreaktion, p_3 = Druck der Chloratome) ein, so folgt

für die Lichtausbeute, wie im nachfolgenden Abschnitt noch näher begründet wird:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{c}\left(1 + \frac{1}{\varepsilon p_1^{2-\omega}}\right) \tag{4}$$

(c und ε konstant). Die Anwendung auf die gefundenen Kurven ergibt, dass ω von dem anfänglichen Wert etwa Eins bei wachsendem Na-Druck bis zu Null abnimmt.

Bezüglich der Bedeutung von ε, die verhältnismässig untergeordnet ist, verweisen wir auf Abschnitt V. Die Konstante c definiert sich durch die Gleichung selbst als der Grenzwert der Lichtausbeute für hohe Na-Drucke.

Die Ursache dafür, dass auch bei Reaktionen vom Typus II ein, wenn auch langsamerer Anstieg der Lichtausbeute vorhanden ist, der sich insbesondere bei den niedrigsten Drucken bemerkbar macht, erblicken wir darin, dass in diesem Druckgebiet noch ein erheblicher Anteil der naszenten $NaCl$-Moleküle an die Wand gelangt, ohne an ein Na-Atom zu stossen, was bei steigendem Druck immer seltener vorkommt.

Diese Vorstellung ist in Mitteilung V rechnerisch durchgeführt worden. Von ihrer Anwendung auf die Reaktionen vom Typus I, auf die sie natürlich grundsätzlich ebenfalls anzuwenden wäre, sehen wir einstweilen ab, da sie hier nur zu einer Korrekturgrösse führt, zu deren Beurteilung die Messgenauigkeit nicht ausreicht.

7. Quantitative Deutung der Verteilung von Niederschlag und Licht der Düsenflamme.

Um zu prüfen, ob der angenommene Mechanismus der Flammenvorgänge mit dem tatsächlichen Befund über die Verteilung von Licht und Niederschlag in Übereinstimmung steht, wurde versucht, diese Verteilungen für die $Na + Cl_2$-Flamme auf Grund dieses Mechanismus auszurechnen. Die Grundlage der Rechnung (siehe Abschnitt V) waren die drei Geschwindigkeitsgleichungen:

Primärreaktion:

$$(Na + Cl_2 = NaCl + Cl) \quad u_1 = q k_1 p_1 p_2;$$

Sekundäre Gasreaktion:

$$(Na_2 + Cl = NaCl + Na) \quad u_2' = q k_2' p_4 p_3;$$

Sekundäre Wandreaktion:

$$(Na + Cl = NaCl) \quad u_2'' = o k_2'' p_1^{\omega} p_3.$$

(u_1, u_2', u_2'' = Umsätze pro Sekunde,
q = Rohrquerschnitt,
o = Oberfläche der Längeneinheit des Rohres,
k_1, k_2', k_2'' = Geschwindigkeitskonstanten,
p_1, p_2, p_3, p_4 = Drucke von Na, Cl_2, Cl, Na_2.)

Diese wurden verbunden mit den entsprechenden Diffusionsgleichungen von der Form:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{d^2 p}{dx^2} = u \text{ [1]}.$$

Es ist ferner die Summe der sekundären Umsätze gegeben als die Hälfte des Gesamtniederschlags und der Umfang der sekundären Gasreaktion, berechenbar aus der gesamten emittierten Lichtmenge unter Berücksichtigung des annähernd bekannten Faktors c (siehe Punkt 6), welcher die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass die Zersetzung eines Na_2-Moleküls zur Emission eines Lichtquants führt.

Mit Hilfe dieser Beziehungen lassen sich die auf die sekundäre Wandreaktion bezüglichen Grössen eliminieren und man erhält bei der Integration sowohl für die Niederschlags-, wie auch für die Lichtkurve je eine Summe von zwei Exponentialfunktionen, in deren Exponenten an unbekannten Konstanten nur k_1 bzw. k_2' vorkommen. Für k_1 können wir aus der I. Mitteilung den Wert $1 \cdot 10^{-6}$ entnehmen. Die Funktion liess sich mit den gemessenen Werten in hinreichende Übereinstimmung bringen mit einem Wert von $k_2' = 3 \cdot 10^{-7}$. Dieser Wert gilt unter der Annahme $c = 1$. Als untere noch mögliche Grenze von c kann etwa $c = 0{\cdot}7$ gelten. Für diesen Fall würde sich k_2' auf $4 \cdot 10^{-7}$ erhöhen. Man sieht also, dass auch die Sekundärreaktion als Elementarreaktion bei jedem Stoss vor sich geht, und zwar mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt (für normalen Querschnitt würde $k_2' = 1 \cdot 10^{-7}$ sein).

Aus dem Wert von k_2' und dem Anteil des Natriumdampfes an Na_2-Molekülen lässt sich eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der Gasreaktion $Na + Cl = NaCl$ (die wir bisher vernachlässigt haben), angeben. Auf Grund unserer Überhitzungsversuche (Abschnitt II) können wir sagen, dass sicher weniger als 5% der Lumineszenz von einer solchen Gasreaktion herrührt. Wenn also bei den verwendeten Drücken des Natriumdampfes dieser 0·2% Na_2-Moleküle enthält (siehe Rechnung auf S. 44), so reagieren demnach Cl-Atome mindestens $500 \times 20 = 10000$ mal langsamer mit Na-Atomen, als mit Na_2-Mole-

[1]) In der I. Mitteilung findet sich eine analoge Rechnung näher erläutert.

külen. Die Geschwindigkeitskonstante der Gasreaktion $Na + Cl = NaCl$ liegt also unter $3 \cdot 10^{-11}$.

Eine Integration des Gleichungssystems war nur unter der Voraussetzung $p_1 = \text{const}$ möglich. Da hiervon tatsächlich eine Abweichung vorhanden ist (vgl. Fig. 1), welche sich in einem etwas unsymmetrischen Verlauf der Lichtkurve äussert, wurde diesem Umstande Rechnung getragen, indem aus den beiden Ästen der Lichtverteilungskurve eine mittlere Kurve ermittelt und mit dem Ergebnis der Rechnung verglichen wurde.

In Fig. 11 ist ein Versuch mit gefundenen und berechneten Verteilungskurven dargestellt. Der Umstand, dass die berechnete Nieder-

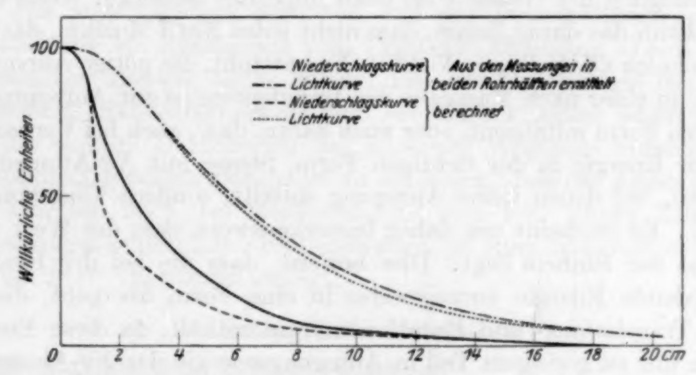


Fig. 11. Vergleich der gefundenen und berechneten Verteilung von Licht und Niederschlag.

schlagskurve steiler abfällt, als die gefundene, ist auf den „Streueffekt“ zurückzuführen, der darin besteht, dass die $NaCl$-Moleküle sich in einer breiteren Zone niederschlagen, als in der sie entstehen (I. Mitteilung). Diese Erklärung wird bestätigt durch die Untersuchung der Düsenflammen von Sublimat (V. Mitteilung), bei denen die Niederschlagskurve sehr merklich breiter ist als die Lichtkurve. Dabei ist noch zu bedenken, dass auch das Licht eine Streuung durch Reemission erfährt, so dass auch seine Verteilungskurve etwas verbreitert ist. Der letzte Umstand bedingt übrigens auch noch, dass die Geschwindigkeitskonstante k_2', die wir hier ermittelt haben, etwas nach unten gefälscht sein muss.

Das Ergebnis der Gesamtheit unserer Verteilungsmessungen enthält die Tabelle 1; bezüglich der Bedeutung von γ sei auf den rechnerischen Abschnitt hingewiesen.

Tabelle 1. **Berechnung der Geschwindigkeit der sekundären Gasreaktion.**

Versuchs-Nr.	γ	ϱ	p_1 in Bar	T^0 abs.	z	q cm²	K_3	$k_2' \cdot c$
13	0·25	0·021	3·95	556	$2 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$
14	0·18	0·173	6·03	561	$2 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
15	0·23	0·083	5·83	568	$2 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$
16	0·22	0·058	4·24	563	$2 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$
17	0·15	0·188	5·27	561	$2 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
42	0·18	0·042	5·77	581	$3 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$
45	0·18	0·022	3·18	581	$3 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
47	0·14	0·075	7·44	581	$3 \cdot 10^3$	5·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^5$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

Mittel: $3{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$

Bezüglich der Grösse c sei noch folgendes bemerkt: Wenn $c < 1$ ist, so kann das daran liegen, dass nicht jedes $NaCl$-Molekül, das nach dem Schema $Cl + Na_2 = NaCl + Na$ entsteht, die nötige Anregungsenergie in einer nach Massgabe des Impulsprinzips zur Anregung verfügbaren Form mitnimmt, oder auch daran, dass, auch bei Vorhandensein der Energie in der richtigen Form, Stösse mit Na-Atomen vorkommen, bei denen keine Anregung eintritt, sondern Umsetzung in Wärme. Es erscheint uns daher bemerkenswert, dass der Wert von c so nahe zur Einheit liegt. Dies beweist, dass die bei der Reaktion freiwerdende Energie vorzugsweise in eine Form übergeht, die nur wenig Translations- und Rotationsenergie enthält, da diese Energieformen nur zu geringem Teil in Anregungsenergie des Na-Atoms umgewandelt werden können.

Wir sehen davon ab, dieses Ergebnis hier auch zahlenmässig auszuführen, da sich die Rechnung später im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen (z. B. Linienbreite des emittierten Lichtes) schärfer durchführen lässt[1]). Das Grundsätzliche erkennt man auch ohne Rechnung am Beispiel der $Na_2 + J = NaJ + Na$-Reaktion: Hier beträgt die Wärmetönung kaum mehr, als zur Anregung von Na gerade ausreicht (siehe Anmerkung bei der Korrektur S. 42), es muss also bei dieser Reaktion — zumindest bei den lichtanregenden Elementarprozessen, deren Anteil sich aus der „Wahren Lichtausbeute" zu 30—50 % ergibt —, die freiwerdende Energie restlos in Schwingungsenergie übergeben.

Man kann hieraus umgekehrt auch schliessen, dass die in endothermer Richtung verlaufende entgegengesetzte Reaktion:

$$NaJ + Na \rightarrow Na_2 + J$$

[1]) Siehe Hasche, Polanyi und Vogt, Z. Physik **41**, 583. 1927.

vorzugsweise nicht aus den Translationsenergien der Komponenten und auch nicht aus der Rotationsenergie des *NaJ*-Moleküls gespeist wird. Als Quelle der chemischen Energie kommt vielmehr hiernach hauptsächlich nur die Schwingungsenergie des *NaJ*-Moleküls oder ein etwaiger Anregungszustand im Elektronenring in Frage. Da für einen Elektronenanregungszustand keine Anhaltspunkte vorliegen, erblicken wir in unseren Versuchen einen Hinweis darauf, dass die zu chemischen Reaktionen nötige Energie vorzugsweise aus der Schwingungsenergie der Komponenten entnommen wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass der hohe Wert der wahren Lichtausbeute in Zusammenhang mit der auslöschenden Wirkung von zugemischtem Stickstoff und der Druckabhängigkeit der Lichtausbeute bei Reaktionen vom Typus II (Mitteilung V) eine Reihe unabhängiger Beweise dafür liefert, dass von der Energie des lichtanregenden Alkalisalzmoleküls kein erheblicher Anteil während der Zeit, die es zum Durchlaufen der mittleren Weglänge braucht, zur Ausstrahlung gelangt. Daraus ist zu schliessen, dass die Ausstrahlung im Ultraroten auch bei Molekülen, die eine sehr grosse Zahl von Schwingungsquanten (50—100) enthalten, in einer Halbwertszeit von mehr als $2 \cdot 10^{-5}$ Sekunden erfolgt.

V. Rechnerische Unterlagen.

Die angenommene Reaktionsfolge ist:

Primärreaktion:

$$1.\ Na + Cl_2 = NaCl + Cl.$$

Sekundärreaktionen:

$$2'.\ Na_2 + Cl = NaCl + Na.$$

$$2''.\ Na + Cl = NaCl \text{ (an der Wand)}.$$

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

p_1, p_2, p_3, p_4 = Druck von Na, Cl_2, Cl, Na_2 in Bar,

K_1, K_2, K_3 = Strömungswiderstand des Rohres für Na, Cl_2 bzw. Cl,

k_1, k_2', k_2'' = Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 1., 2'., 2''., bezogen auf Bar und Kubikzentimeter,

q = Rohrquerschnitt,

o = Rohrumfang (Oberfläche der Längeneinheit),

u_1, u_2', u_2'' = die in einem Querschnitt erfolgenden Umsätze pro Sekunde,

$$u_2 = u_2' + u_2''; \quad u = u_1 + u_2,$$

l = die aus einem Querschnitt ausgestrahlte Lichtmenge,
U = Gesamtumsatz pro Sekunde,
L = Gesamtlicht pro Sekunde,
x = Rohrlänge, von der Düsenmündung bzw. vom Niederschlagsmaximum ab gerechnet,
$\varkappa$ = Dissoziationskonstante der Na_2-Moleküle,
$\varrho = \frac{L}{U/2}$ = Lichtausbeute.

Die Berechnung wollen wir unter der vereinfachenden Annahme durchführen, dass der Na-Druck in der ganzen Reaktionszone konstant ist. Wie aus dem Beispiel in Fig. 1 ersichtlich, ist seine Änderung in der Reaktionszone tatsächlich nicht gross. Auch können wir der Abweichung des Na-Druckes von der Konstanz Rechnung tragen, indem wir eine mittlere symmetrische Verteilungskurve der gefundenen substituieren. Wir setzen also p_1 = const = Na-Druck an der Düse, der einen rationellen Mittelwert über die Reaktionszone darstellt.

Weiter nehmen wir an, dass der Anteil an Na_2-Molekülen im Dampf sich immer mit so grosser Geschwindigkeit an der Wand zurückbilden kann, dass durch die Sekundärreaktion keine merkliche Störung des Gleichgewichtsverhältnisses eintritt. Wir setzen somit:

$$p_4 = \frac{p_1^2}{\varkappa}.$$

Für jeden Querschnitt ist:

$$u_1 = q k_1 p_1 p_2. \tag{1a}$$

$$u_2' = q k_2' p_4 p_3 = q k_2' \cdot \frac{p_1^2}{\varkappa} \cdot p_3. \tag{1b}$$

$$u_2'' = o k_2'' p_1^{\omega} p_3. \tag{1c}$$

In der letzten Gleichung ist angenommen, dass die Wandreaktion von einer einstweilen unbekannten Potenz ω des Na-Druckes abhängt.

1. Druckabhängigkeit der Lichtausbeute; wahre Lichtausbeute; Wandreaktion.

Wir setzen: $u_2' = \frac{1}{c} l$, wo $\frac{1}{c}$ ein konstanter Faktor ist. In diesem Ansatz ist die Annahme enthalten, dass die in der Sekundärreaktion entstehenden energiereichen $NaCl$-Moleküle einen so grossen Wirkungsquerschnitt haben, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sie ein Na-Atom

anregen, von dem *Na*-Druck unabhängig ist, dass also die Zahl der Anregungsprozesse einfach proportional der Zahl der entstehenden naszenten $NaCl^*$ ist. Auf die Möglichkeit, dass diese Annahme nicht zutreffen könnte, kommen wir noch zurück. Wenn jedes $NaCl^*$ ein *Na*-Atom anregt, ist $c = 1$, andernfalls $c < 1$. Die Grösse

$$100 \cdot \frac{l}{u_2'} = 100\,c$$

definieren wir als „wahre Lichtausbeute". Sie beträgt 100%, wenn $c = 1$. Nun ist:

$$\int_0^\infty u_2'\,dx = \frac{1}{c}\int_0^\infty l\,dx = \frac{1}{2}\cdot\frac{L}{c},$$

$$\int_0^\infty u_2\,dx = \frac{1}{2}\cdot\frac{U}{2}.$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ rührt daher, dass die Integrationen nur für die eine Rohrhälfte, von der Düse aus gerechnet, angegeben sind. In der zweiten Gleichung steht ferner $\frac{U}{2}$, weil die beiden Sekundärreaktionen insgesamt die Hälfte des Gesamtumsatzes ausmachen.

Man hat also:

$$\frac{L}{c}\cdot\frac{2}{U} = \frac{\varrho}{c} = \frac{\int_0^\infty u_2'\,dx}{\int_0^\infty u_2\,dx} = \frac{qk_2'\cdot\frac{p_1^2}{\varkappa}\cdot\int_0^\infty p_3\,dx}{\left(qk_2'\cdot\frac{p_1^2}{\varkappa}+ok_2''p_1^\omega\right)\cdot\int_0^\infty p_3\,dx} = \frac{qk_2'\cdot\frac{p_1^2}{\varkappa}}{qk_2'\cdot\frac{p_1^2}{\varkappa}+ok_2''p_1^\omega},$$

oder wenn man die Bezeichnung $\varepsilon = \frac{qk_2'}{ok_2''\varkappa}$ einführt:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{c}\left(1+\frac{1}{\varepsilon p_1^{2-\omega}}\right). \qquad (2\,a)$$

Bei konstanter Temperatur ($\varkappa$ = const) ist das die theoretische Beziehung zwischen ϱ und *Na*-Druck bei den Düsenflammen, die in der in Abschnitt IV mitgeteilten Versuchsreihe experimentell untersucht worden ist. Die Kurve strebt bei wachsendem p_1 dem Grenzwert $\frac{1}{c}$ zu. Fig. 12 zeigt die Versuchsergebnisse nochmals, diesmal aber $\frac{1}{\varrho}$ gegen p_1 aufgetragen. Aus dem Verlauf der Kurve können wir auf einen Grenzwert schliessen, der wahrscheinlich $= 1$, oder zu-

mindest nicht wesentlich grösser ist. Die wahre Lichtausbeute ist also bei der Chlorflamme nahezu 100%ig, d. h. fast jedes bei der Sekundärreaktion entstehende $NaCl$ bewirkt die Anregung eines Na-Atoms.

Wenn $c = 1$, ist:

$$\frac{\varrho}{1-\varrho} = \varepsilon p_1^{2-\omega}. \tag{2b}$$

Trägt man diese Kurve, wie in Fig. 13 gezeigt, logarithmisch auf, so kann man aus ihrer Neigung ablesen, dass der Exponent des Anstiegs bei kleinen p_1 mit etwa 1 einsetzt, dann anwächst, um von

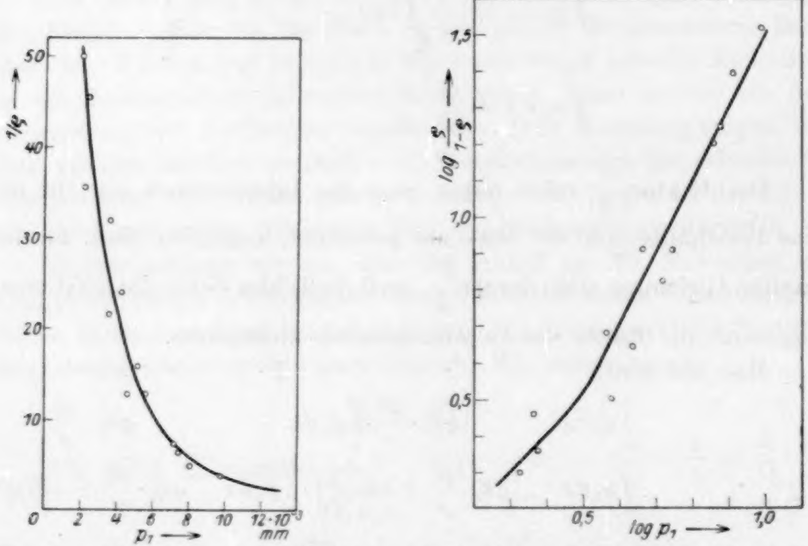


Fig. 12 und 13. Abhängigkeit der Lichtausbeute (ϱ) vom Partialdruck (p_1) des Na-Dampfes in verschiedenen Darstellungen (vgl. Abschnitt V, 1).

$p_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg an mit dem Wert 2 konstant zu werden. Das bedeutet, dass die Wandreaktion bei den niedrigsten Na-Drucken zunächst p_1 proportional ist und dann von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm an von ihm unabhängig wird. Macht man sich von ihr die Vorstellung, dass sie über an der Wand adsorbiertes Na geht, so müsste man schliessen, dass von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm an die Adsorption von Na-Dampf an der Wand einen Sättigungszustand erreicht.

Es sei noch bemerkt, dass man in der Gleichung:

$$\frac{\varrho}{1-\varrho} = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{q k_2'}{o k_2''} \cdot p_1^{2-\omega}$$

bei kleineren Lichtausbeuten auf der linken Seite im Nenner ϱ gegen 1 vernachlässigen, und von $p_1 \sim 3 \cdot 10^{-3}$ mm ab, wie wir gesehen haben, $\omega = 0$ setzen kann, so dass die in Abschnitt IV zur Berechnung der Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle verwendete Beziehung:

$$\varphi\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = f(T) = \frac{\varrho}{p_1^2}$$

hierdurch gerechtfertigt ist.

2. Berechnung der Verteilungsversuche (zu Abschnitt I).

Bedingungen des stationären Zustands sind:

$$\frac{1}{K_2} \cdot \frac{d^2 p_2}{dx^2} - u_1 = 0,$$

und

$$\frac{1}{K_3} \cdot \frac{d^2 p_3}{dx^2} + u_1 - u_2 = 0.$$

Dabei ist:

$$u_1 = q k_1 p_1 p_2,$$

$$u_2 = \left(q k_2' \cdot \frac{p_1^2}{\varkappa} + o k_2'' p_1^{\omega}\right) \cdot p_3 = \frac{q k_2' c}{\varkappa \varrho} \cdot p_1^2 \cdot p_3.$$

Wir setzen:

$$K_2 q k_1 p_1 = \alpha^2, \tag{3a}$$

und

$$K_3 \cdot \frac{q k_2' c}{\varkappa \varrho} \cdot p_1^2 = \gamma^2. \tag{3b}$$

Dann lauten die beiden Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 p_2}{dx^2} - \alpha^2 p_2 = 0, \tag{4a}$$

$$\frac{d^2 p_3}{dx^2} + \frac{K_3}{K_2} \alpha^2 p_2 - \gamma^2 p_3 = 0. \tag{4b}$$

Die erste Gleichung lässt sich sofort integrieren:

$$p_2 = (p_2)_0 \cdot e^{-\alpha x},$$

wo der Nullwert $(p_2)_0$ durch die Beziehung:

$$\int_0^\infty u_1\, dx = \frac{\alpha^2}{K_2} \int_0^\infty p_2\, dx = \frac{\alpha}{K_2} \cdot (p_2)_0 = \frac{U}{4}$$

bestimmt ist. Es ist also:

$$p_2 = \frac{K_2 U}{4\alpha} \cdot e^{-\alpha x}. \tag{5}$$

Führt man dies in (4b) ein, so lässt sich auch diese Gleichung integrieren und die Integrationskonstante aus der Beziehung:

$$\int_0^\infty u_2 dx = \frac{U}{4}$$

bestimmen. Es ergibt sich:

$$p_3 = \frac{K_3 U}{4}\left[\frac{\alpha}{\gamma^2-\alpha^2}\cdot e^{-\alpha x} + \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{\gamma}{\gamma^2-\alpha^2}\right)\cdot e^{-\gamma x}\right]. \tag{6}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (1a) und (1b) kann man hieraus die Grössen: $u = u_1 + u_2$ und $l = \frac{u_2'}{c}$ als Funktionen der Rohrlänge x berechnen. Man hat:

$$u = \frac{U}{4}\left[\left(\alpha + \frac{\alpha\gamma^2}{\gamma^2-\alpha^2}\right)\cdot e^{-\alpha x} + \gamma^2\left(\frac{1}{\gamma} - \frac{\gamma}{\gamma^2-\alpha^2}\right)\cdot e^{-\gamma x}\right]$$

und $$l = \frac{L}{2}\cdot\gamma^2\left[\frac{\alpha}{\gamma^2-\alpha^2}\cdot e^{-\alpha x} + \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{\gamma}{\gamma^2-\alpha^2}\right)\cdot e^{-\gamma x}\right].$$

l ist die Lichtverteilungsfunktion, u müsste die Niederschlagsverteilung angeben, wenn sich jedes $NaCl$-Molekül in demselben Querschnitt niederschlagen würde, in dem es entsteht. Tatsächlich gibt aber die Niederschlagskurve infolge Diffusion ein stark verbreitertes Bild von dem Verlauf der u-Funktion.

Eine Überschlagsberechnung der Faktoren ergibt, dass in der u-Funktion das erste Glied mit der Potenz $e^{-\alpha x}$ vorherrscht, während in der l-Funktion schon in geringer Entfernung von der Düse das zweite Glied allein massgebend ist. Aus dem Abfall der letzteren Kurve kann man also γ unmittelbar entnehmen und so nach Gleichung (3b) die Geschwindigkeitskonstante der Sekundärreaktion k_2' berechnen (siehe Tabelle 1).

Mit dem so gewonnenen Wert $k_2' = 3\cdot 10^{-7}$ berechnet man dann nach Gleichung (2b) für die Wandreaktion:

$$k_2'' \sim 2{\cdot}5\cdot 10^{-8}.$$

Da bei einem Druck von 1 Bar und einer Temperatur von 300° C in der Sekunde etwa $2\cdot 10^{-7}$ Mol Cl-Atome an die Oberflächeneinheit der Wand stossen, folgt hieraus, dass etwa jeder 100ste Wandstoss zur Reaktion führt.

VI. Bemerkungen über die Versuchstechnik.

Die verwendete Apparatur zur Herstellung der Düsenflammen war dieselbe wie in der II. Mitteilung, ebenso wurde zur Messung der Gesamtlichtemission der Flammen ein LUMMER-BRODHUNsches Kontrastphotometer wie dort verwendet. Eine Verbesserung bestand darin, dass wir die Düse nicht axial, sondern seitlich in der Nähe der Wand des Reaktionsrohres einführten, um auch oberhalb der Düsenmündung das Licht aus dem ganzen Rohrquerschnitt in das Photometer zu bekommen (siehe Fig. 1).

Zur Ausmessung der Lichtverteilung kam ein auf ein Kathetometerstativ montiertes Photometer zur Verwendung, dessen Anordnung Fig. 14 schematisch zeigt. Die Vergleichslichtquelle (Glühlampe mit Gelbfilter) ist mit dem Photometer in fester Verbindung und mit diesem zusammen in der Höhe verschiebbar. Ihre Stärke wird mit einem geeichten Graukeil variiert, und im Photometer bei der Messung immer auf gleiche Helligkeit mit dem untersuchten Abschnitt der Reaktionszone eingestellt. Man bekommt also direkt nur die relativen Lichtstärken. Den Aufbau dieses Systems hat für uns Herr Dr. E. VOGT ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

Fig. 14. Anordnung zur Messung der Helligkeit an einem Punkte des Reaktionsrohres. R = Querschnitt des Reaktionsrohres, P = Photometerwürfel, L = Linse, Q = Vergleichslichtquelle, B = Blende, G = Graukeil.

Zur Ausmessung der Niederschlagsverteilung haben wir ebenfalls eine photometrische Methode verwendet, indem wir die Lichtdurchlässigkeit der auf der Wand gebildeten Niederschlagshaut mit dem ausgeblendeten Lichtstrahl eines in das Rohr eingeführten Lämpchens von Stelle zu Stelle bestimmten, nachdem wir mit Hilfe der in der I. Mitteilung verwendeten Ringe[1]) vorher empirisch festgestellt hatten, welche Durchlässigkeitswerte den einzelnen Beschlagungsstärken der Rohrwände entsprechen. Von der dauernden Verwendung der eingesetzten Ringe haben wir Abstand genommen, da sich bei ihnen die

[1]) Siehe „Anordnung I" (Fig. 2) in der I. Mitteilung.

in Abschnitt IV. 5. erwähnte Bräunung und somit unkontrollierbare Störungen durch die Wandreaktion sehr schwer vermeiden lassen. Zur Kontrolle unserer neuen Methode diente jeweils die Übereinstimmung des graphischen Integrals der photometrisch gewonnenen Verteilungskurve mit der nach dem Versuch titrimetrisch bestimmten Gesamtniederschlagsmenge.

Nachtrag zur I. Mitteilung.

Mit unserer neuen photometrischen Methode haben wir die in der I. Mitteilung untersuchten Niederschlagsverteilungen von Flammen, die ohne Düse brennen, denen also die beiden Reaktionspartner in äquivalenten Mengen zugeführt werden, neu bestimmt und auch die

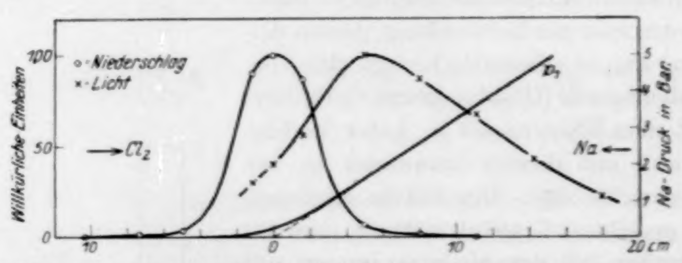


Fig. 15. Verteilung von Licht und Niederschlag einer düsenlosen $Na + Cl_2$-Flamme. p_1 ist der Partialdruck des Na-Dampfes.

dort unterbliebene quantitative Ausmessung der Lichtverteilung (nur die Lage des Lichtmaximums wurde dort geprüft) nachgeholt. Einen von drei übereinstimmenden Versuchen, die mit der $Na + Cl_2$-Flamme ausgeführt wurden, zeigt Fig. 15. Die Breite der Niederschlagskurve steht mit den älteren Messungen in vollkommener Übereinstimmung, so dass die in der I. Mitteilung daran geknüpften Betrachtungen über die Geschwindigkeit der Primärreaktion bestätigt werden. Die Verschiebung des Lichtmaximums gegenüber dem Niederschlagsmaximum ergibt sich zu 5 cm. Dieser Wert ist höher, als der in der I. Mitteilung beobachtete (2 cm); das dürfte daran liegen, dass bei der früheren Versuchsführung die Anwesenheit von Glasringen (und vielleicht auch von Fettdämpfen) die Wandreaktion der Cl-Atome begünstigt hat.

Da die Auflösung des für solche Flammen geltenden Differentialgleichungssystems nicht möglich erscheint, müssen wir uns darauf beschränken, durch eine Näherungsrechnung zu zeigen, dass diese Erscheinung mit unseren Anschauungen über den Flammenmechanismus in grossen Zügen auch quantitativ im Einklang steht:

Massgebend für die Lichtstärke in jedem Rohrquerschnitt ist der Umfang der Sekundärreaktion $Na_2 + Cl$. Dieser ist proportional den Drucken der beiden Reaktionspartner, also dem Produkt $p_3 \cdot p_4$. Für die Cl-Atome können wir wegen der grossen Geschwindigkeit der sie liefernden Primärreaktion annehmen, dass sie alle in dem mit $x = 0$ bezeichneten Querschnitt des maximalen Umsatzes entstehen. Für ihre Verzehrung in den folgenden Querschnitten ist fast allein die Wandreaktion massgebend, die wir als von dem Na-Druck unabhängig annehmen wollen. Dann gilt:

$$\frac{1}{K_3} \cdot \frac{d^2 p_3}{d x^2} - o k_2'' p_3 = 0; \quad \text{setzt man} \quad K_3 o k_2'' = \beta^2,$$

so ist:

$$p_3 = (p_3)_0 \cdot e^{-\beta x}.$$

Aus dem in Fig. 15 eingetragenen, durch zweimalige Integration der Niederschlagskurve erhaltenen Verlauf des Na-Druckes ist zu ersehen, dass er in dem in Betracht kommenden Bereich mit genügender Annäherung durch einen Ausdruck: $p_1 = \text{const} \cdot x$ dargestellt werden kann. Wegen der geringen Ausdehnung der Reaktionszone haben wir angenommen, dass die Rekombination der Na_2-Moleküle in ihr nur in geringem Umfange stattfindet und haben demgemäss für p_4 näherungsweise dieselbe Funktion angenommen. Es gilt dann: $p_3 \cdot p_4 = \text{const} \cdot x \cdot e^{-\beta x}$.

Diese Kurve hat ihr Maximum bei $x = \frac{1}{\beta}$. Mit den aus den Messungen an der Düsenflamme oben ermittelten Wert für $k_2'' = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ und den vorgegebenen Grössen $o = 8{\cdot}15$, $K_3 = 1{\cdot}8 \cdot 10^5$ ist:

$$\beta = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-1},$$

also:

$$x_{\text{max.}} = 5{\cdot}3 \text{ cm},$$

was mit dem tatsächlichen Befund übereinstimmt. Die bei der Berechnung gemachten beiden Fehler: 1. dass infolge der Druckabhängigkeit der Wandreaktion p_3 schneller als angenommen abnimmt, 2. der Anteil an Na_2-Molekülen im Dampf schneller als linear mit x zunimmt, sind entgegengesetzt, so dass ihre Vernachlässigung gerechtfertigt erscheint. Die Berechnung zeigt also, dass auch die an den ohne Düse brennenden Flammen gemachten Beobachtungen mit dem von uns angenommenen Reaktionsmechanismus im Einklang stehen.

Zusammenfassung.

1. Gestützt auf die bisherigen Arbeiten wie auch auf das später mitzuteilende Material lässt sich folgendes zusammenfassendes Bild geben.

A. Reaktionen vom Typus I (*Na* oder *K* mit Cl_2, Br_2, J_2 oder auch *ClCN*, *BrCN*) haben folgende Merkmale:

a) Lichtkurve der Düsenflamme viel breiter als Niederschlagskurve.

b) Überhitzen der Reaktionszone schwächt das Licht auf einen kleinen Bruchteil ab.

c) Die Lichtausbeute steigt mit dem Partialdruck des Natriumdampfes schneller als proportional zu diesem an[1]).

d) In Anwesenheit von Wasserstoff entsteht bei $Na + Cl_2$ Chlorwasserstoff.

B. Reaktionen vom Typus II (*Na* oder *K* mit $HgCl_2$, $HgBr_2$, SO_2Cl_2) haben folgende Merkmale:

a) Lichtkurve der Düsenflamme fällt mit Niederschlagskurve zusammen.

b) Überhitzen der Reaktionszone ist ohne Einfluss auf das Licht.

c) Die Lichtausbeute steigt mit dem Partialdruck des Natriumdampfes langsamer als proportional zu diesem an.

d) In Anwesenheit von Wasserstoff entsteht bei $Na + HgCl_2$ kein *HCl*.

2. Hieraus ist zu schliessen, dass bei den Reaktionen vom Typus I das Halogen (Hl_2) in der Primärreaktion nach dem Schema

$$Na + Hl_2 = NaHl + Hl$$

gespalten wird, und dass das freiwerdende *Hl*-Atom (Radikal) mit dem Natriumdampf im Gasraum nur mit den Na_2-Molekülen in merklichem Umfange abreagiert. Der grösste Teil der *Hl*-Atome vereinigt sich mit *Na* an der Wand.

Demgegenüber gehen die bei den Reaktionen vom Typus II primär, z. B. nach dem Schema

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl$$

abgespaltenen Radikale mit dem atomaren Natrium im Gasraum in die Sekundärreaktion ein, z. B.

$$HgCl + Na = Hg + NaCl.$$

---

[1]) Bei weiterem Anstieg des Druckes über den untersuchten Bereich hinaus muss natürlich die Lichtausbeutekurve gegen die Druckachse umbiegen und dem Grenzwert der „wahren Lichtausbeute“ zustreben. [Vgl. Gleichung (4).]

3. Die im Gasraum verlaufenden Sekundärreaktionen regen das Licht an, indem die freiwerdende chemische Energie zum grossen Teil auf das entstehende $NaCl$-Molekül übergeht und die energiereichen $NaCl$-Moleküle gegen ein Na-Atom stossen. Der Wirkungsquerschnitt bei diesem Stosse beträgt das zweifache des gastheoretischen.

Die „wahre Lichtausbeute", welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein $NaCl$, das bei einem Elementarprozess entsteht, beim Auftreffen auf ein Na-Atom dieses zur Lichtemission anregt, beträgt bei $Na_2 + Cl$ 0·7 bis 1. Bei anderen Reaktionen ist sie geringer, aber doch so gross, dass stets auf eine sehr erhebliche Umsetzung der chemischen Energie in Schwingungsenergie des Natriumhalogenids zu schliessen ist. Hieraus folgt, dass für die endotherme Gegenreaktion die Schwingungsenergie des Natriumhalogenids die Hauptquelle der Energie ist.

4. Die Abschwächung des Lichtes der $Na + Cl_2$-Flamme durch Überhitzen der Reaktionszone verläuft nach einer Exponentialfunktion der Temperatur, aus der die Dissoziationswärme von Na_2 zu 18 kcal $\pm$ 2 hervorgeht. (Siehe hierzu noch Anmerkung bei der Korrektur auf S. 42.) Der Anteil an Na_2-Molekülen im Natriumdampf, der sich hieraus berechnen lässt, reicht aus, um die gefundene Lichtemission auf Grund von Elemenarprozessen:

$$Na_2 + Hl = NaHl + Na$$

zu erklären.

5. Auch alle übrigen messbaren Merkmale der Flammen (Verteilungskurven von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme, sowie in der ohne Düse brennenden Flamme, Druckanstieg der Lichtausbeute, Schwächung des Lichtes durch N_2) lassen sich auf Grund unserer Deutung rechnerisch darstellen. Dabei zeigt sich, dass die doppelten Umsetzungen freier Atome mit Molekülen (gleichgültig, ob sie als primäre oder sekundäre Reaktionen auftreten) bei jedem Stoss, und zwar mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt reagieren. Na und Cl treten im Gasraum nicht öfter als bei jedem 10000sten Stoss zu einem $NaCl$-Molekül zusammen.

Über hochverdünnte Flammen IV.

Die Natrium-Jodflamme.

Von

H. Ootuka und G. Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Die Art, wie die Lichtausbeute bei wachsendem Natriumdruck ansteigt, die Verteilungskurven von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme, die Schwächung des Lichtes bei Überhitzung der Reaktionszone, ist bei der $Na + J_2$-Flamme ähnlich wie bei der $Na + Cl_2$-Flamme. Auch hier lassen sich die Konstanten der Elementarprozesse berechnen.

Die Versuche an der Natrium-Jodflamme, über die wir hier berichten, sind auf die gleiche Weise ausgeführt, wie die Versuche an der $Na + Cl_2$-Flamme in der III. Mitteilung. Da die Ergebnisse prinzipiell in allen Punkten die gleichen sind wie bei Cl_2, und nur quantitative Verschiedenheiten auftreten, sind die Schlüsse, die wir aus den Versuchen ziehen, denjenigen analog, die für den Mechanismus der $Na + Cl_2$-Flamme abgeleitet wurden. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reaktionen vom gleichen Typus, zu der sich auch noch das später zu beschreibende analoge Verhalten der $Na + Br_2$-Flamme hinzugesellt, bietet eine wesentliche Stütze für die grundsätzliche Richtigkeit unserer Annahmen, welche sich in allgemeiner Form dahin zusammenfassen lassen, dass bei der Na + Halogen (Hl_2)-Luminescenz 1. eine Primärreaktion $Na + Hl_2 = NaX + Hl$ als exotherme Elementarreaktion bei jedem Stoss verläuft, 2. die Halogenatome Hl mit dem atomaren Na-Dampf im Gasraum nicht merklich abreagieren, sondern nur an der Wand, 3. dass das Leuchten durch Umsetzung mit Na_2-Molekülen nach dem Schema:

$$Na_2 + Hl = NaHl^* + Na$$

angeregt wird, indem die naszenten $NaHl^*$-Moleküle gegen ein an der Reaktion nicht beteiligtes Na-Atom stossen.

Es genügt hier, die Ergebnisse der vier verschiedenen Versuchsreihen:

1. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Na-Druck,
2. Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme,
3. Schwächung des Lichtes durch Überhitzung der Reaktionszone,
4. Auslöschung des Lichtes durch Stickstoff,

unter Zugrundelegung der in der III. Mitteilung begründeten Auswertung anzugeben.

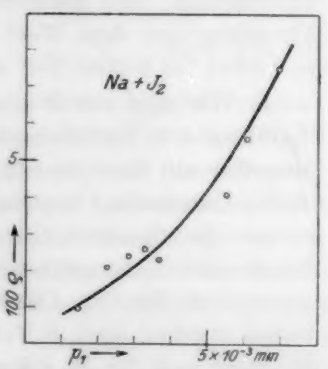


Fig. 1. Lichtausbeute (ϱ) in Abhängigkeit vom Partialdruck (p_1) des Na-Dampfes.

1. Die Lichtausbeute der $Na + J_2$-Flamme steigt bei konstanter Temperatur mit dem Na-Druck schneller als proportional an (Fig. 1). Das Verhalten ist von jenem der Cl_2-Flamme nur dadurch verschieden, dass der Anstieg etwa halb so schnell erfolgt. Die Kurve lässt sich hier aus technischen Gründen nur bis etwa $7 \cdot 10^{-3}$ mm Na-Druck verfolgen. Legt man ihr die gleiche Deutung zugrunde, wie wir sie der Cl_2-Kurve gegeben haben (ausschlaggebende Wirkung des steigenden Anteils an Na_2-Molekülen im Dampfe), so folgt für den oberen Grenzwert der Lichtausbeute $c = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$. Von den Zusammenstössen von Na-Atomen mit den naszenten NaJ^*-Molekülen,

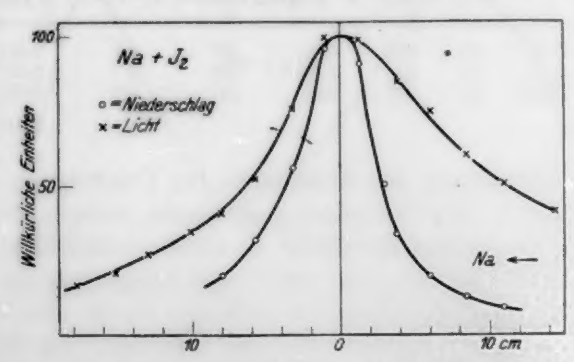


Fig. 2. Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme von $Na + J_2$. (Siehe zum Vergleich Fig. 1 in Mitteilung III und Fig. 2 in Mitteilung V.)

die der Reaktion $Na_2 + J$ entstammen, führt also ein Drittel bis zur Hälfte zur Anregung des Na-Atoms.

Bei diesem Ergebnis ist zu beachten, dass diese Reaktion (bei

Annahme einer Dissoziationswärme von 18 kcal der Na_2-Moleküle) nur 52 kcal produziert, also nur etwa um 4 kcal mehr, als zur Anregung von Na ausreicht. Die NaJ-Moleküle sind also nur dann anregungsfähig, wenn die Reaktionsenergie praktisch vollständig in Form von Schwingungs- oder Elektronenenergie von ihnen mitgenommen wird. Wir sehen aus dem Wert der „wahren Lichtausbeute" c, dass dies im 0·3ten bis 0·5ten Teil der Elementarprozesse der Fall sein muss.

2. Wie man aus dem in Fig. 2 gegebenen Beispiel ersieht, ist der Charakter der Verteilungskurven für Licht und Niederschlag in der Düsenflamme derselbe wie bei Cl_2-Flammen. Ein deutlicher quantitativer Unterschied liegt in der grösseren Breite der Lichtkurven vor, woraus die Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die sekundäre Wandreaktion, wie auch für die sekundäre Gasreaktion kleiner herauskommen als für Cl_2. Die Konstanten, die aus drei Versuchen ausgewertet wurden, sind in Tabelle 1 angegeben. Mit dem Wert $c = 0·5$ bekommt man für die sekundäre Gasreaktion im Mittel die Geschwindigkeitskonstante $k_2' = 5 \cdot 10^{-8}$ [1]), und hieraus für die Geschwindigkeit der Wandreaktion $k_2'' = 4 \cdot 10^{-9}$, also beide etwa sechsmal kleiner als bei Cl_2.

Tabelle 1.

Berechnung der Geschwindigkeit der Sekundärreaktion.

Versuchs-Nr.	γ	100ϱ	q cm²	T° abs.	$\varkappa \cdot 10^{-3}$	$K_3 \cdot 10^{-5}$	p_1 Bar	$k_2' \cdot c \cdot 10^8$
33	0·10	7·5	6·6	583	3·0	2·7	9·30	1·6
34	0·10	2·4	6·6	579	3·0	2·7	3·82	3·1
36	0·082	2·1	6·6	576	3·0	2·7	3·02	2·9
							Mittelwert	2·5

3. Die Schwächung der Lichtstärke bei Überhitzung der Reaktionszone wurde in zwei Versuchen ausgemessen, wobei so vorgegangen wurde, dass die Lichtstärke zuerst in nicht überhitztem Zustande, dann bei Überhitzung um etwa 100° C und schliesslich zur Kontrolle wieder bei der Ausgangstemperatur gemessen wurde. Aus den Ergebnissen, die in Tabelle 2 verzeichnet sind, berechnet sich die Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle im Mittel zu 16·5 kcal, was mit dem aus der Überhitzung der Cl_2-Flamme gewonnenen Ergebnis (18 kcal) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

---

[1]) Das entspricht einer Umsetzung bei jedem Stoss unter Annahme eines normalen gastheoretischen Querschnittes

Tabelle 2. Berechnung der Dissoziationswärme von Na_2.

Versuchs-Nr.	Anfangs-temp. °C	Endtemp. °C	Verhältnis der Lichtstärke	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^4$	$\Delta \log L$	U cal
42	300	386	1 : 0·160	2·20	0·80	$1{\cdot}7 \cdot 10^4$
44	320	396	1 : 0·218	1·90	0·66	$1{\cdot}6 \cdot 10^4$
					Mittel:	$1{\cdot}65 \cdot 10^4$

4. Es ist bereits in der III. Mitteilung die Kurve gegeben worden, welche die Auslöschung der Luminescenz durch Stickstoff zeigt (Fig. 5 in der III. Mitteilung). Aus ihr ist zu schliessen, dass die Anregung des Leuchtens durch die bei der Sekundärreaktion entstehenden NaJ^* erfolgt, indem diese gegen Na-Atome stossen und ihre Energie auf sie übertragen. Der Wirkungsquerschnitt für diese Stösse ist etwa viermal grösser, als für auslöschende Zusammenstösse mit Stickstoff.

Nachtrag zu Mitteilung I.

Wir haben die in der I. Mitteilung gewonnenen Ergebnisse an einer Flamme, die ohne Düse brennt, nachgeprüft und ausserdem die Lichtverteilung in einer solchen Flamme photometrisch ausgemessen (siehe Fig. 3). Hinsichtlich der Breite und Form der Nieder-

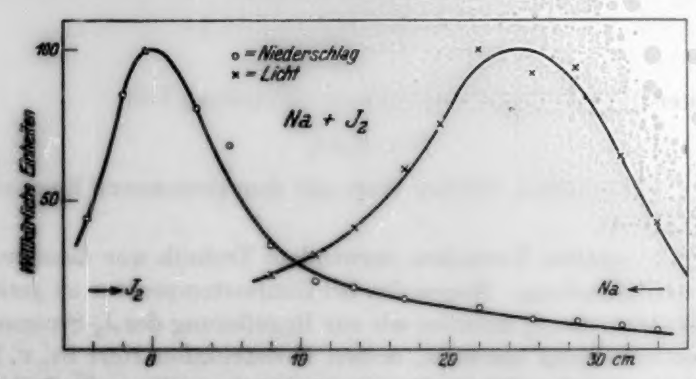


Fig. 3. Verteilung von Licht und Niederschlag der düsenlosen Flamme von $Na + J_2$.

schlagskurve ergab sich gute Übereinstimmung. Dagegen fanden wir (in drei übereinstimmenden Versuchen) die Verschiebung des Niederschlagsmaximums gegen das Lichtmaximum zu etwa 25 cm, also viel grösser als in der I. Mitteilung gefunden wurde. Es liegt hier eine ähnliche Abweichung von den älteren Messungen vor, wie sie

sich bei der düsenlosen $Na + Cl_2$-Flamme gezeigt hat (III. Mitteilung), die wohl auf ähnliche Art (Vermeidung der Ringe und Fettdämpfe) zu erklären sein dürfte.

Bei Berechnung des Abstandes zwischen Niederschlags- und Lichtmaximum müssen wir hier in Anbetracht der beträchtlichen Länge der Reaktionszone annehmen, dass das Gleichgewicht zwischen Na und Na_2 sich überall praktisch vollständig einstellt. Indem wir also wiederum den Druck von Na mit p_1, von Cl mit p_3, von Na_2 mit p_4 und die Rohrlänge vom Niederschlagsmaximum ab gerechnet, mit x bezeichnen, erhalten wir zwar wiederum

$$p_3 = (p_3)_0 e^{-\beta x}$$

und

$$p_1 = \text{const.}\, x,$$

jedoch ergibt sich wegen der für das Dissoziationsgleichgewicht gültigen Beziehung

$$p_4 = \text{const.}\, p_1^2$$

für die Verteilung der Lichtstärke der Lumineszenz

$$p_3 p_4 = \text{const.}\, x^2 \cdot e^{-\beta x}.$$

Diese Funktion hat ihr Maximum bei

$$x = \frac{2}{\beta}$$

was unter Benützung der Beziehung (Mitteilung III)

$$\beta^2 = K_3 o k_2''$$

zu $x_{max} = 21$ cm führt, welcher Wert mit dem gemessenen hinreichend übereinstimmt.

Die zu unseren Versuchen verwendete Technik war dieselbe, wie in der III. Mitteilung. Wegen des bei Zimmertemperatur zu geringen Dampfdruckes von J_2 mussten wir zur Regulierung des J_2-Stromes ein heizbares Glasventil benutzen, dessen Konstruktion Herr St. v. Bogdandy ausgeführt hat[1]), wofür wir ihm auch an dieser Stelle besonders danken.

Unser technischer Assistent Herr K. Hauschild hat uns auch bei der Ausführung dieser Versuche wertvoll unterstützt. Herrn Prof. M. Polanyi danken wir für sein an unserer Arbeit bekundetes Interesse.

[1]) Beschrieben bei K. Peters, Z. angew. Chem. **41**, 509. 1928.

Zusammenfassung.

1. Messungen über:

a) die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck,

b) die Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme,

c) Schwächung des Lichtes durch Überheizung der Reaktionszone

zeigen, dass die $Na + J_2$-Reaktion gemäss dem Mechanismus der Reaktionen vom Typus I (vgl. III. Mitteilung) verläuft.

2. Die „wahre Lichtausbeute" der Elementarprozesse $Na_2 + J$ in Natriumdampf beträgt 0·3 bis 0·5. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist $\sim 5 \cdot 10^{-8}$. Etwa jeder 400ste Stoss eines Jodatoms gegen die Wand führt zur sekundären Wandreaktion

$$Na + J = NaJ.$$

3. Die Verlagerung des Lichtmaximums gegen das Niederschlagsmaximum bei Flammen ohne Düse beträgt (bei Vermeidung von Störungen, die die Wandreaktion begünstigen) 25 cm. Dieser Befund steht mit den unter 2. genannten Geschwindigkeitskonstanten der Sekundärreaktionen in Übereinstimmung.

Über hochverdünnte Flammen V.

Die Natrium-Sublimatflamme.

Von

H. Ootuka und G. Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Die Art, wie die Lichtausbeute mit dem Natriumdrucke ansteigt, die Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme, sowie auch andere Merkmale erweisen die grundsätzliche Verschiedenheit der $Na + HgCl_2$-Flamme gegenüber der $Na + J_2$- bzw. $Na + Cl_2$-Flamme, die darauf beruht, dass in ihr die sekundäre lichterzeugende Reaktion eine doppelte Umsetzung ist. Die rechnerische Behandlung ergibt die Konstanten der Elementarprozesse.

Wir wollen hier das experimentelle Material für die Deutung des Mechanismus der $Na + HgCl_2$-Flamme, auf das bereits in den vorangehenden Mitteilungen verschiedentlich hingewiesen worden ist, mitteilen und zugleich in einigen Punkten eine weitergehende Erörterung desselben vornehmen. Am wichtigsten ist uns dabei die Gegenüberstellung zu den Flammen mit Halogenen; es soll ein Beispiel für eine Reaktion vom Typus II den Reaktionen vom Typus I gegenübergestellt werden.

Bei den Reaktionen vom Typus II entstehen in der Primärreaktion keine Halogenatome und die lichtanregende Sekundärreaktion kann daher als doppelte Umsetzung mit dem atomaren Na-Dampf ablaufen. Man erkennt das daran, dass die Umsetzung von Na mit $HgCl_2$ bei Anwesenheit von Wasserstoff kein HCl bildet (sicher weniger als 1% der äquivalenten Menge), und dass bei Überhitzung der Reaktionszone einer Reaktion von diesem Typus keine Schwächung der Lichtstärke eintritt.

Dementsprechend fehlt auch bei Reaktionen vom Typus II ein solcher Anstieg der Lichtausbeute mit dem Na-Druck, wie er bei den Reaktionen vom Typus I eintritt. Dieser geht, wie man aus unseren neuen Messungen (Fig. 1) nochmals bestätigt findet, nicht rascher, sondern viel langsamer als proportional dem Na-Druck vor sich. Es fehlt hier die Wirkung des zunehmenden Anteils an Na_2-Molekülen,

da diese für die Sekundärreaktion keine Rolle spielen. Die Ursache des Anstiegs erblicken wir lediglich darin, dass bei niedrigen *Na*-Drucken, die aus der Sekundärreaktion naszenten $NaCl^*$-Moleküle, welche das Licht anregen, vielfach an die Wand gelangen, ohne mit *Na*-Atomen zu stossen, was bei wachsendem *Na*-Druck immer seltener der Fall ist.

Diese bereits früher vorgeschlagene Erklärung sei hier auch rechnerisch durchgeführt. Wir machen die vereinfachende Annahme, dass die naszenten $NaCl^*$-Moleküle, wie ein gewöhnliches Gas, im Rohrquerschnitt gleichmässig verteilt sind.

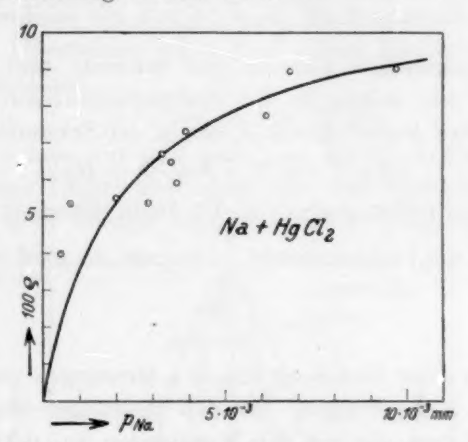


Fig. 1. Abhängigkeit der Lichtausbeute (ϱ) vom Partialdruck (p_{Na}) des Natriumdampfes.

Bezeichnen wir die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül des $NaCl^*$-Gases beim nächsten Stoss die Wand trifft, mit γ, so beträgt die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, dass es beim nächsten Stoss auf ein *Na*-Atom stösst, $1-\gamma$. Und es ist

$$\frac{1-\gamma}{\gamma} = k p_1, \tag{1}$$

(k = konst, p_1 = Natriumdruck). Indem wir diese Beziehung auf die in unserem Rohr entstehenden $NaCl^*$-Moleküle übertragen, können wir die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom *Na*-Druck berechnen.

Die Grösse von k ergibt sich, indem man $\frac{1-\gamma}{\gamma}$ für $p_1 = 1$ Bar ausrechnet. Es ist

$$k = \left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)_{p_1=1} = \frac{q \cdot Z}{\frac{o\,\bar{c}}{4}} \tag{2}$$

worin q der Rohrquerschnitt ist, Z die Anzahl Stösse, die ein $NaCl^*$-Molekül in der Zeiteinheit in einem Na-Dampf von 1 Bar erleidet, o die Fläche der Längeneinheit des Rohres und $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit der $NaCl^*$-Moleküle bedeutet. Indem wir den $NaCl^*$-Molekülen zunächst einen normalen Stossquerschnitt beilegen, erhalten wir $Z = 3{\cdot}7 \cdot 10^3$, es beträgt ferner $q = 5{\cdot}7$; $o = 8{\cdot}5$; $\bar{c} = 5{\cdot}2 \cdot 10^4$. Hiernach ist $k = 0{\cdot}19$.

Nun ist die Lichtmenge l, die aus einem Querschnitt (pro Längeneinheit) pro sec emittiert wird

$$l = u_2 (1 - \gamma) c,$$

worin u_2 der sekundäre Umsatz pro Sekunde und c die „wahre Lichtausbeute" ist, indem es die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein naszentes $NaCl^*$-Molekül, das in der Sekundärreaktion:

$$Na + HgCl = NaCl^* + Hg$$

entsteht, bei Auftreffen gegen ein Na-Atom dieses anregt.

Führt man die Lichtausbeute $\frac{l}{u_2} = \varrho$ ein, so wird aus (1) und (3):

$$\varrho = c \frac{k p_1}{1 + k p_1}.$$

Indem man diese Gleichung mit den Messungen vergleicht, findet man die in Fig. 1 eingetragene, mit den Messungen hinreichend übereinstimmende Kurve, die mit den Konstanten $c = 0{\cdot}11$ und $k = 0{\cdot}36$ berechnet ist. Der Umstand, dass k aus der gemessenen Kurve etwa doppelt so gross herauskommt, als aus Gleichung (2), bedeutet, dass [illegible]

[illegible]

ist [illegible] $c = 0{\cdot}7$ bis $1{\cdot}0$ [illegible] Verhältnisse [illegible] für die Erklärung dieses Umstandes einige Anhaltspunkte. Aus den optischen Dissoziationsversuchen von TERENIN[1]) folgt[2]) für die Dissoziationswärmen:

[1]) A. TERENIN, Z. Physik 44, 713. 1927. [2]) Vgl. Mitteilung III, S. 31.

$$HgCl_2 = HgCl + Cl + 68\ \text{kcal}$$

und

$$HgCl = Hg + Cl + 40\ \text{kcal}.$$

Wir haben daher nach unserem Reaktionsschema:

Primärreaktion:

$$HgCl_2 + Na = NaCl + HgCl + 25\ \text{kcal},$$

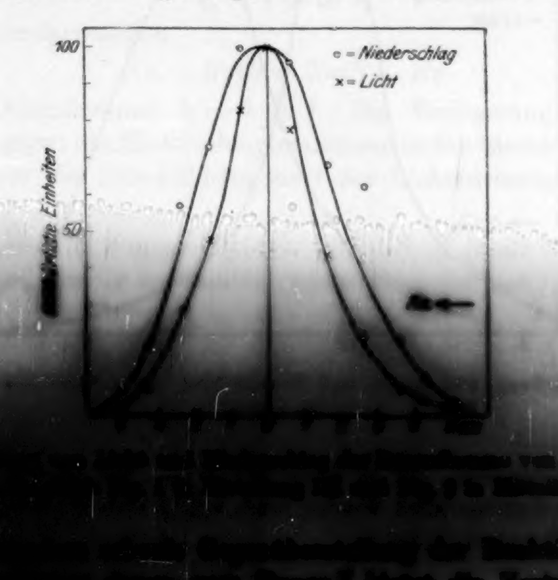
Sekundärreaktion:

$$HgCl + Na = NaCl + Hg + 53\ \text{kcal}.$$

Es besteht also über die Anregungsenergie der D-Linien (48·3 kcal) ein Energieüberschuss von nur 4·7 kcal. Es könnte die Wärmetönung und damit der Überschuss sogar noch etwas kleiner sein. Da aber auch bei der Reaktion

$$J + Na_2 = NaJ + Na$$

der Energieüberschuss nur sehr gering ist, ist zu vermuten, dass auch der Umstand eine Rolle spielt, dass hier das schwere Hg-Atom aus Impulsgründen mehr Energie wegnimmt, als dort das leichte Na-Atom.



[illegible]

[illegible] Typus I [illegible] die Verteilung von [illegible] wie man sie für die $HgCl_2$-Flamme an dem in Fig. 2 gezeigten Versuchsbeispiel sieht. Es erweist sich, dass die Lichtkurve hier schmaler ist, als die Niederschlagskurve. Da wir aus energetischen Gründen (siehe oben) zur Annahme gezwungen sind, dass auch hier die Sekundärreaktion das Licht anregt,

so können wir den breiteren Verlauf der Niederschlagskurve (die an sich nicht breiter ist, als bei der Düsenflamme von Cl_2) nur als eine Wirkung des „Streueffekts" betrachten, indem die $NaCl$-Moleküle sich längs einer breiteren Zone niederschlagen, als in der sie entstehen.

Es bleibt aber bestehen, dass die lichtanregende Sekundärreaktion hier nicht langsamer verläuft als die Primärreaktion, so dass sie praktisch mit dieser räumlich zusammenfällt. Aus dem Verlauf der Lichtkurve ergibt sich (aus 4 Versuchen) auf ähnliche Weise, wie in der III. Mitteilung, für die Geschwindigkeit der Sekundärreaktion die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = 1 \cdot 10^{-7}.$$

Der wahre Wert muss etwas höher liegen, weil auch die Lichtkurve durch die Lichtzerstreuung am Niederschlag verbreitert ist.

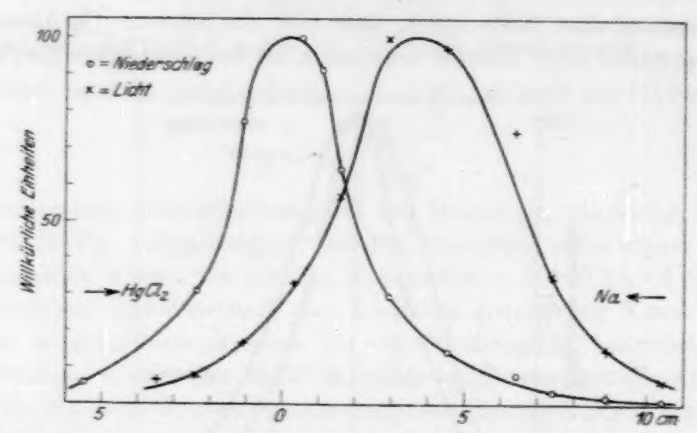


Fig. 3. Verteilung von Licht und Niederschlag einer düsenlosen Flamme von $Na + HgCl_2$.

Aus Versuchen, die in ähnlicher Weise wie in der I. Mitteilung ohne Düse durchgeführt worden sind, ergibt sich für die Geschwindigkeit der Primärreaktion:

$$k_1 = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}.$$

Bei diesen ohne Düse brennenden $HgCl_2$-Flammen findet man wiederum, wie bei Cl_2 und J_2, dass das Lichtmaximum gegen das Niederschlagsmaximum nach jener Seite zu verlagert ist, von der das Na zuströmt (Fig. 3). Das entspricht dem Umstand, dass die Lichtausbeute vom Na-Druck abhängt. Indem man für diese Abhängigkeit

die in Fig. 1 begründete Funktion einsetzt, lässt sich die Verschiebung des Maximums auch quantitativ erklären. Wir sehen von der Wiedergabe dieser etwas umständlichen Rechnung ab.

Zusammenfassung.

1. Gemäss der Merkmale der Reaktion vom Typus II ist bei der Düsenflamme von $Na + HgCl_2$ die Lichtkurve nicht breiter (aus sekundären Gründen sogar etwas schmäler) als die Niederschlagskurve.

2. Die Form der Lichtausbeutekurve, die nochmals aufgenommen wurde, entspricht ebenfalls dem Typus II. Sie lässt sich auch quantitativ deuten unter Annahme eines etwa zweifachen Wirkungsquerschnitts für Stösse zwischen naszentem $NaCl$ und Na.

3. Für die Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion

$$Na + HgCl_2 = NaCl + Hg$$

ergibt sich aus Versuchen mit düsenlosen Flammen der Wert

$$k_1 \sim 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6},$$

für die Sekundärreaktion

$$Na + HgCl = NaCl + Hg$$

(aus der Düsenflamme) $k_2 \sim 1 \cdot 10^{-7}$. Die Verlagerung des Lichtmaximums gegen das Niederschlagsmaximum in der düsenlosen Flamme lässt sich aus der Druckabhängigkeit der Lichtausbeute berechnen.

Herrn Prof. M. Polanyi danken wir auch an dieser Stelle für das rege Interesse, das er an unserer Arbeit bekundet hat.

Ultraviolette Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate.

Von

F. W. Klingstedt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 28.)

Das Absorptionsspektrum des Acetanilids in Hexan und Äthylalkohol wird im Ultraviolett bis 2060 Å quantitativ gemessen und mit den Spektren des Anilins und der Anilinsalze verglichen. Es wird versucht gewisse ausgeprägte Veränderungen, welche die ultraviolette Absorption des Anilins durch die Salzbildung und die Acetylierung erleidet, auf intramolekulare Polaritätsunterschiede der betrachteten Verbindungen zurückzuführen. Die mutmasslichen Ursachen des Lösungsmitteleinflusses auf die Struktur des Spektrums werden näher diskutiert.

I. Acetanilid.

Das Absorptionsspektrum des Acetanilids in alkoholischer Lösung ist schon früher von mehreren Forschern untersucht worden[1]). Waljaschko hat das Spektrum am eingehendsten studiert, hat aber wie die übrigen Forscher die ältere, rein qualitative Methode angewendet. Er hat drei Absorptionsbanden, die keine besondere Struktur besitzen, beobachtet und für sie ungefähr folgende Lagen angegeben: $\lambda = 3030$, 2740 und 2380 Å.E. Die selektive Absorption tritt in der Absorptionskurve als ziemlich undeutlich ausgeprägte Wölbungen hervor und besonders in dem langwelligsten Teil des Spektrums verläuft die gegebene Kurve so kontinuierlich, dass es mir als sehr zweifelhaft erscheint, ob man in Anbetracht der Messgenauigkeit tatsächlich mit einem, allerdings ganz schwachen Absorptionsband in diesem Gebiet zu rechnen hat. Über den Kurvenverlauf kann man sich überhaupt kein genaues Bild machen, da die Abhandlung von Waljaschko, wie es leider auf diesem Gebiet der Forschung öfters üblich war, kein vollständiges Zahlenmaterial und nur in sehr kleinem Massstabe wiedergegebene Figuren enthält.

Der Verlauf der Absorption wird bekanntlich auch in solchen Fällen, wo keine molekulare Umlagerungen oder Bildung von defi-

---

[1]) Baly, Tuck und Marsden, J. Chem. Soc. London **97**, 576. 1910; Crymble, Stewart, Wright und Glendinning, J. Chem. Soc. London **99**, 451. 1911; Waljaschko und Boltinoj, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 2014. 1913; **46**, 1780. 1914.

nierten Molekülverbindungen stattfinden, in mehr oder weniger hohem Grade von dem Lösungsmittel beeinflusst. Es treten Verschiebungen der Absorpiton auf, wenn man von einem zum anderen Lösungsmittel übergeht, und in manchen Fällen wird die Form und die Struktur der Banden deutlich bis ziemlich stark von gewissen Lösungsmitteln verändert. Zu diesen Lösungsmitteln gehören unter anderem eben die Alkohole. Wie ich früher in bezug auf verschiedene Benzolderivate gezeigt habe, bekommt man in indifferenten Lösungsmitteln, welche, wie das Hexan und Pentan, sehr gesättigter Natur sind und keine merklichen Dipoleigenschaften zeigen, ein Spektrum der gelösten Substanz, welches mit dem Verlauf der Absorption im Dampfe in engstem Zusammenhang steht[1]). Diese Spektren, welche als normale Absorptionsspektren der gelösten Substanz bezeichnet wurden, sind in erster Linie untereinander vergleichbar. Auch die Lösungsspektren anderer Stoffe als die der Benzolderivate verhalten sich in ähnlicher Weise, wie sich aus mehreren Untersuchungen der Henrischen Schule ergibt. Um Missverständnissen vorzubeugen, mag es vielleicht nicht überflüssig sein daran zu erinnern, dass mit der Bezeichnung „normal" selbstverständlich auf keinen energetisch bevorzugten Zustand hingezielt wird. Das „Normale" steckt lediglich nur darin, dass die betreffenden Lösungsspektren im Vergleich mit den Dampfspektren die relativ kleinste Störung der für den Dampf charakteristischen Absorption, vor allem mit Rücksicht auf die Intensitätsverteilung, zeigen.

Unlängst ausgeführte, vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf das Absorptionsspektrum haben auch Scheibe[2]) veranlasst, dem Hexan eine gewisse Sonderstellung zuzuerkennen und die Lage des Maximums in diesem Kohlenwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff vorläufig als „am nächsten der Normallage" anzusehen. Trotz fehlendem Dipolmoment[3]) kann zwar das symmetrisch gebaute und gesättigte Kohlenstofftetrachlorid in manchen Fällen einen weit grösseren Lösungsmitteleinfluss auf die Absorption ausüben als die erwähnten Kohlenwasserstoffe. So habe ich gefunden, dass es ausser der Verschiebung des Spektrums auch die schmalen Banden, welche für in Hexan gelöste aromatische Amine wie das Anilin und *p*-Toluidin sehr charakte-

---

[1]) Acta Academiae aboensis, Math. et phys. 3. Åbo, Finnl. 1924; C. r. **174**, 812. 1922. [2]) Scheibe, Ber. **58**, 592. 1925. [3]) J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1676. 1927.

ristisch sind, vollkommen vernichtet. Auch SCHEIBE[1]) hat beobachtet, dass dieses Lösungsmittel bisweilen sehr erhebliche Veränderungen des Spektrums veranlassen kann. Zum Vergleich ist also die Absorption in diesem Solvenz unter Umständen ganz ungeeignet.

Um die Einwirkung der Acetylgruppe auf das Absorptionsspektrum des Anilins näher zu bestimmen, wenn diese Gruppe als Substituent in die Aminogruppe eingeführt wird, habe ich zunächst sowohl das normale Spektrum wie die Absorption des Acetanilids in alkoholischer Lösung aufgenommen und bestimmt.

Das normale Absorptionsspektrum.

Das normale Spektrum soll in erster Linie natürlich mit dem entsprechenden Spektrum des Anilins verglichen werden. Ich habe früher dieses Spektrum quantitativ untersucht und dabei gefunden, dass es zwischen dem Sichtbaren und dem Ultravioletten bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 1950$ Å.E. zwei Gebiete selektiver Absorption enthält[2]). Das erste Gebiet erstreckt sich von $\lambda = 3060$ bis ungefähr $\lambda = 2630$ Å.E. und ist durch ein bei $\lambda = 2610$ Å.E. deutlich hervortretendes Minimum von dem äusseren Gebiet zwischen $\lambda = 2500$ und $\lambda = 2165$ Å.E. getrennt. Nach einem zweiten Minimum bei $\lambda = 2150$ nimmt die Absorption im äusseren Ultraviolett schnell zu. Im ersten Gebiet sind beim Anilin zehn schmale, fast äquidistante Banden vorhanden, von denen das letzte sehr unscharf ist. Das äussere Gebiet enthält nur ein verhältnismässig breites, symmetrisches und strukturloses Band.

Das normale Spektrum des Acetanilids besitzt, wie aus den Figuren ersichtlich ist, entsprechende Gebiete selektiver Absorption. Im langwelligeren Gebiet, das zwischen $\lambda = 2900$ und 2630 Å.E. liegt, treten wie beim Anilin schmale Banden hervor, während das äussere Band zwischen $\lambda = 2630$ und 2200 Å.E. auch hier als einfach erscheint. Die Substitution des Wasserstoffs der Aminogruppe ruft indes verschiedene, stark ausgeprägte Veränderungen des Anilinspektrums hervor.

Die selektive Absorption setzt bei Acetanilid im Vergleich mit Anilin bei bedeutend kürzeren Wellenlängen ein. Wenn man für das erste Gebiet die Verschiebung der nach Rot gelegenen

[1]) SCHEIBE, Ber. 59, 2619. 1926. [2]) Acta Acad. aboens. loc. cit.

Absorptionskante in ähnlicher Weise berechnet, wie ich es früher getan habe, so findet man als Differenz zwischen $\lambda = 3000$ und 2836 Å.E. für Anilin ⟶ Acetanilid[1]):

Differenz $\lambda = 164$ Å.E. $n = 1928\ \mathrm{cm}^{-1}$ $\nu = 58\ \mathrm{sec}^{-1}$.

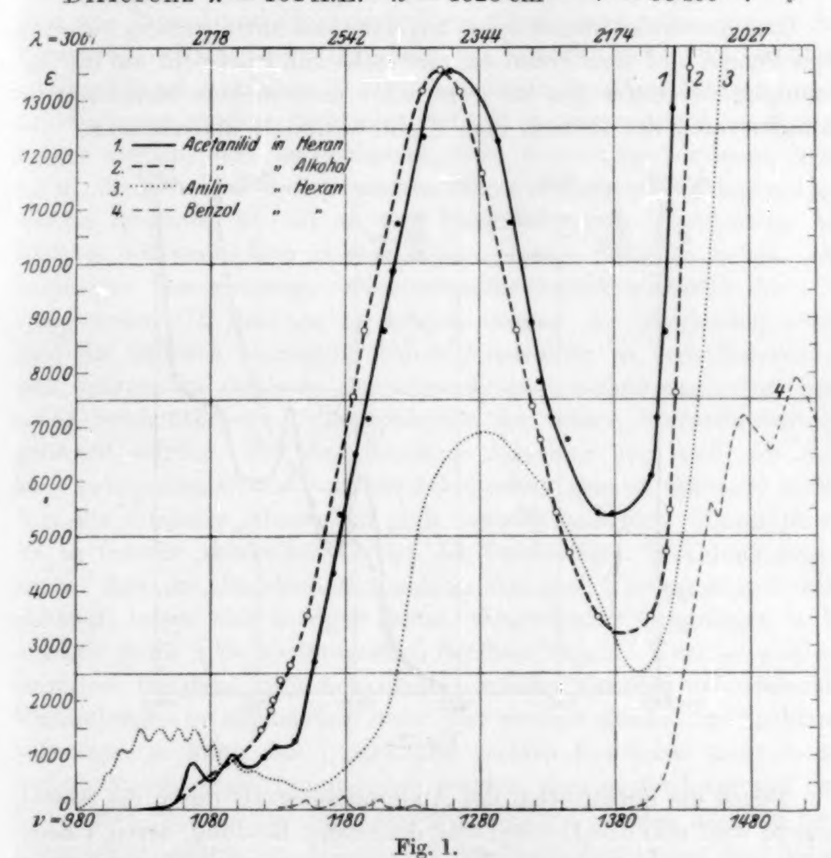


Fig. 1.

[1]) Die Wellenlängen (λ) sind durchweg in Ångströmeinheiten, die Wellenzahlen $\left(n = \frac{1}{\lambda}\right)$ in cm^{-1} und die Schwingungszahl $\left(\nu = \frac{3 \cdot 10^{12}}{\lambda}\right)$ in sec^{-1} ausgedrückt. Es wäre natürlich richtiger, die Verschiebungen von der Nullstelle des Bandensystems aus zu rechnen. In vorliegendem Falle lässt sich aber dies wie in manchen anderen Fällen, wo Überlagerungen oder andere Umstände die Fixierung dieser Stelle verhindern oder erschweren, nicht gut machen und ich habe deswegen vorgezogen, mit den Verschiebungen der meistens sehr scharf ausgebildeten und steil emporsteigenden Kanten zu rechnen. Aus der Wellenlänge ist die Wärmemenge in cal pro Mol in folgender Weise errechnet: $W = \frac{1}{\lambda} \cdot 28401 \cdot 10^4$ (Z. angew. Chem. **39**, 306. 1926).

Für die mit der Verschiebung der Absorptionsgrenze korrespondierende Energiedifferenz findet man hieraus in cal pro Mol:

Acetanilid → Anilin	Benzol → Anilin
100140 — 94670 = 5470 cal	107900 — 94670 = 13230 cal.

Das Acetanilid nimmt somit ungefähr eine Mittelstellung zwischen dem Benzol und dem Anilin ein und steht mit Rücksicht auf die Anregungsgrenze unter den bis jetzt näher untersuchten Monosubstitutionsderivaten des Benzols dem Chlorbenzol[1]) am nächsten.

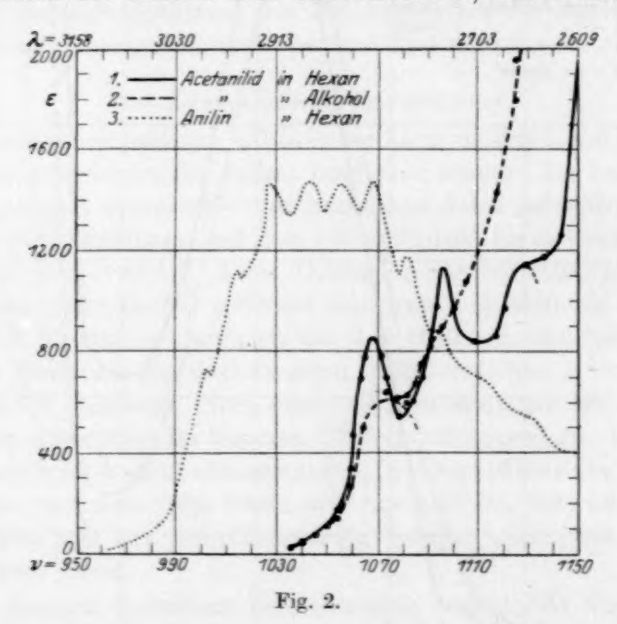


Fig. 2.

Durch die Substitution des Aminowasserstoffs durch die Acetylgruppe wird also die Lockerung derjenigen Bindung, deren Valenzelektronen von der längerwelligen, ultravioletten Strahlung angeregt werden, bedeutend zurückgedrängt. Das betreffende Absorptionsgebiet ist bei dem Benzol und verschiedenen seiner einfachen Derivaten im Normalspektrum durch schmale Teilbanden gekennzeichnet, es kann aber ziemlich wechselnde Lage und Höhe haben. Demzufolge ist es oft bei denjenigen Benzolderivaten, deren Spektrum einige nur kontinuierlich verlaufende Absorptionsgebiete enthält, nicht leicht sicher zu entscheiden, wo das zum Phenylradikal anschei-

[1]) C. A. Muhr, Diss. Zürich 1922, S. 43.

nend gehörende Band steckt. Aus den bisherigen Messungen lässt sich nicht unzweideutig feststellen, an welcher Bindung dasjenige Elektron teilnimmt, welches die mit dem Bandensystem verknüpfte Strahlung absorbiert. SCHEIBE meint, man könne bei der Ähnlichkeit der Spektren von Benzol und Hexamethylbenzol behaupten, dass sowohl das kurzwellige wie das langwellige Band des Benzols „sicher“ den Kohlenstoffbindungen zugehören[3]). Obwohl man einer solchen Interpretation natürlich eine gewisse Wahrscheinlichkeit beimessen kann, muss doch betont werden, dass die Schlussfolgerung keineswegs voraussetzungslos ist, denn es wird ja dabei angenommen, dass die Anregungsenergie, welche imstande ist ein an der Ringkohlenstoff-CH_3-Bindung beteiligtes Valenzelektron in eine höherquantige Bahn zu heben, von derjenigen Energiemenge, welche dieselbe Arbeit bezüglich der entsprechenden CH-Bindung zu leisten vermag, so verschieden wäre, dass die dadurch bedingten Absorptionsbanden in verhältnismässig weit getrennten Gebieten der ultravioletten Strahlung verlegt und somit beträchtlichere Unähnlichkeiten der beiden Spektren hervorgebracht würden. Für eine derartige Annahme liegt wohl zur Zeit kein zwingender Grund vor, besonders wenn man in Betracht zieht, dass die selektive Absorption ganz verschiedenartiger Chromophore oft in beinahe demselben Gebiet der kurzwelligen Strahlung liegen kann. Aus der Bandenhöhe, welche von der Übergangshäufigkeit abhängt, lassen sich mangels fester, theoretischer Grundlagen wohl objektiv keine allzu weittragenden Schlüsse ziehen. Kurz, obwohl es empirisch feststeht, dass konstitutiv einander ziemlich nahestehende Verbindungen im allgemeinen mehr oder weniger gleichartige Spektren aufweisen, so kann das Umgekehrte meines Erachtens nicht in so weitem Masse als gültig angesehen werden, dass in der Lage und der Höhe etwa übereinstimmende Banden und eine gewisse, dadurch hervorgerufene, allgemeine Ähnlichkeit des Spektrums immer und unbedingt auf identische Bindungen hinweisen müssen.

Im langwelligen Absorptionsgebiet habe ich zwei schmale Banden nachweisen können. Sie sind durch verhältnismässig tiefe Minima voneinander viel schärfer getrennt als die entsprechenden Kleinbanden des Anilins und lassen unzweifelhaft erkennen, dass das zugehörige Dampfspektrum des Anilids von demjenigen des Anilins ziemlich verschieden aufgebaut sein muss. Aus der Absorptionskurve ist aber

[3]) Ber. 59, 2621. 1926.

noch sehr gut ersichtlich, dass nur ein Teil derjenigen Banden, die gemäss der heutigen Theorie von den Schwingungen der Atome oder Atomgruppen abhängig sind, zum Vorschein kommen, weil das innere Absorptionsgebiet von dem äusseren, breiten und starken Band überlagert wird. An derjenigen Stelle, wo die Überlagerung ansetzt, sieht man deutlich die Spuren eines dritten Bandes, dessen Maximum jedoch nicht genau bestimmt werden kann. Solche Überlagerungen sind ja häufig auftretende Erscheinungen; auf sie wird bei den Beschreibungen und dem Vergleich verschiedener Spektren oft nicht genug Rücksicht genommen.

Über die Lagen der Maxima, über die Frequenz und die Intensität[1]) der Kleinbanden gibt die untenstehende Tabelle eine Übersicht:

Acetanilid.

λ	n	ν	ε
2808	35613	1068	860
2736	36559	1096	1140
[2662	37558	1127	1140]

$\Delta n = 946\ \mathrm{cm}^{-1}$

Anilin.

λ	n	ν	ε
2991	33425	1003	710
2959	33788	1014	1110
2918	34262	1028	1470
2877	34751	1043	1470
2840	35203	1056	1470
2808	35604	1068	1470
2772	36067	1082	1170
2740	36488	1095	880
2704	36973	1109	710
2655	37657	1130	550

$\Delta n = 450\ \mathrm{cm}^{-1}$

Die Hauptfrequenz (a) der Kernschwingungen, welche bei Anilin wahrscheinlich $450\ \mathrm{cm}^{-1}$ ausmacht, ist beim Anilid augenscheinlich auf $950\ \mathrm{cm}^{-1}$ gestiegen und erreicht damit der Grössenordnung nach einen Wert, welcher für mehrere andere Monoderivate, die im Dampfzustande genau untersucht worden sind[2]), charakteristisch ist:

Benzol $a = 921{\cdot}7$ und $924\ \mathrm{cm}^{-1}$ Fluorbenzol $a = 922\ \mathrm{cm}^{-1}$,
Toluol $a = 932{\cdot}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ Chlorbenzol $a = 963{\cdot}7$ „ .

Für in Hexan gelöstes Toluol und Brombenzol habe ich wieder $a = 943$ und $965\ \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden.

[1]) Der molekulare Absorptionskoeffizient (ε) ist durch die Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$ definiert und wurde aus der Gleichung $\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t}$ berechnet. Die Anzahl Mole im Liter sind mit c, die Schichtdicke in Zentimeter mit d, die Belichtungszeit der Lösung bzw. des Lösungsmittels in Sekunden mit t_1 und t bezeichnet. Die Konstante n ist gleich 0·9. [2]) Vgl. V. Henri, Structure des molécules, Paris 1925.

Mit welchen Kernschwingungen diese wenig wechselnde Frequenz zusammenhängen mag, hat man vorläufig nicht einmal bei dem Benzol, dessen Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen Aggregatzustände schon vielseitig untersucht worden sind, einigermassen sicher angeben können. Ob das betreffende Schwingungsquant sich auf den erregten oder unerregten Zustand bezieht, ist wie KRONENBERGER und PETER PRINGSHEIM[1]) gezeigt haben, auch nicht gut zu entscheiden. V. HENRI[2]), der ursprünglich diese Frequenz der C_3H_3-Gruppe zuteilte, nimmt später an, sie sei für die CH-Gruppe charakteristisch. Ob sie von dieser Gruppe tatsächlich herrührt oder nicht, sollte man prinzipiell aus den Spektren der vollständig substituierten Benzolderivate schliessen können, wenn die Schwingungszustände bei diesen Stoffen derselben Art wie beim Benzol wären. Leider sind die spektralen Eigenschaften solcher Verbindungen bis jetzt fast unbekannt geblieben; aus dem Absorptionsspektrum des Hexamethylbenzols kann man in dieser Hinsicht keine Schlüsse ziehen, da dessen selektive Absorption im Ultraviolett den bisherigen Beobachtungen gemäss nur aus kontinuierlich verlaufenden, breiten Banden besteht.

Die Intensität des Bandensystems ist beim Anilid im Verhältnis zum Anilin etwas gesunken. Während der molekulare Extinktionskoeffizient bei diesem im Maximum den Wert $\varepsilon = 1470$ erreicht, ist bei jenem, so weit man es nun bestimmen kann, $\varepsilon = 1145$. Die Häufigkeit der Elektronenübergänge scheint demnach beim Anilid etwas abgenommen zu haben und der Bruchteil der anregbaren Molekel im Verhältnis zum Anilin um rund ein Fünftel vermindert worden zu sein.

Die aus der Verschiebung nach höheren Schwingungszahlen angezeigte Verfestigung gewisser Bindungen im Phenylradikal, welche eine Folge der Substitution des Wasserstoffatoms durch die Acetylgruppe ist, kann man natürlich in Anbetracht der vielartigen Valenzvorstellungen auf verschiedene Weise zu erklären versuchen. Es liegt am nächsten, die von der Acylierung verursachte Schwächung des Lockerungsgrades oder der sogenannten auxochromen Funktion des Stickstoffs[3]) mit derjenigen zu vergleichen, welche in noch viel höherem Grade bei der Salzbildung der aromatischen Amine stattfindet.

[1]) PETER PRINGSHEIM, Z. Physik **40**, 75. 1926. [2]) V. HENRI, J. Phys. Rad., Serie 6, **3**, 200. 1922. Structure des molécules, S. 111. [3]) Vgl. H. KAUFFMAN, Die Valenzlehre, S. 484. Stuttgart 1911.

Bekanntlich ruft die Salzbildung, wie die bis jetzt ausgeführten, allerdings nur qualitativen Messungen erkennen lassen, wenigstens in zwei Richtungen bemerkenswerte Veränderungen der Absorption hervor. Erstens tritt eine beträchtliche Verschiebung des Spektrums nach kürzeren Wellenlängen ein. Bei dem gelösten Anilinhydrochlorid und Anilinsulfat liegt die Grenze der Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei etwa $\lambda = 2665$ Å.E.[1]). Das langwelligere Absorptionsgebiet, welches mehrere Teilbanden enthält, erstreckt sich bis zum $\lambda = 2350$ und stimmt bezüglich der Lage und des Umfangs somit fast vollständig mit dem entsprechenden Teil des Benzolspektrums überein. Zweitens sinkt die Intensität der selektiven Absorption in dem betreffenden Gebiet sehr stark und erreicht, so weit man aus den vorliegenden Messungen urteilen kann, kaum den Betrag der stärkeren Banden des flüssigen Benzols. Über die Periodizität im Bandensystem können die bis jetzt ziemlich unvollständigen Messungen leider keinen Aufschluss geben[2]).

Diese Feststellungen sind an sauren, wässerigen Lösungen gemacht worden. Da man über den Lösungsmitteleinfluss in diesem Falle nichts Näheres weiss, muss ja ein Vergleich etwas unsicher ausfallen, doch kann man hier sicher annehmen, dass dieser Einfluss nicht so wesentliche Veränderungen der Absorption hervorrufen kann, wie sie für mehrere aromatische Amine festgestellt worden ist. Man kann vielmehr daran festhalten, dass die Salzbildung, welche auf die koordinative Vervollständigung des Stickstoffatoms hinausläuft, von den eben erwähnten spektralen Veränderungen prinzipiell gekennzeichnet ist. Vom Anilin aus gehen somit diese Veränderungen der Lage und der Intensität in derselben Richtung bei den arylsubstituierten Ammoniumsalzen wie bei dem Anilid, nur treten sie bei den Salzen ungemein viel schärfer hervor.

Man wird in erster Linie geneigt sein, die übereinstimmenden Veränderungen des Anilinspektrums, welche durch den obigen Vergleich klar zum Vorschein kommen, auf gleichartige Ursachen zu beziehen. Wenn das Anilin in ein Oniumsalz übergeht, wobei das Stickstoffatom seine maximale Koordinationszahl erreicht, so kann diese Reaktion nach der Oktettheorie bekanntlich als eine Anlagerung des

---

[1]) Baly und Collie, J. Chem. Soc. London **87**, 1332. 1905. Waljaschko, a. a. O. [2]) Genaue quantitative Untersuchungen über die ultraviolette Absorption der alkyl- und arylsubstituierten Ammoniumsalze sollen demnächst ausgeführt werden.

Protons an das einsame Elektronenpaar des Zentralatoms aufgefasst werden. Das Stickstoffatom bekommt dadurch eine positive Ladung[1]) und das positive Ion zeigt bezüglich seiner selektiven Absorption die erwähnten Unterschiede von der unpolar gebauten Aminoverbindung.

$$C_6H_5:\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}:H + H^+ \rightarrow C_6H_5:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}^{+}}}:H \rightarrow \left[C_6H_5:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}:H\right]^+ \qquad C_6H_5:\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}:\underset{:O:}{\underset{::}{C}}:CH_3$$

Anilin Oniumion Acetanilid.

Wenn ein Wasserstoffatom im Anilin durch die Acetylgruppe ersetzt wird, entsteht eine Verbindung, in der das Stickstoff- und Sauerstoffatom zwar vollständige Oktetts, aber noch einsame Elektronenpaare haben und koordinativ unvollständig sind. Hier kann das Stickstoffatom durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Unsymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle eventuell positiv werden. Zieht man den negativen Charakter der Phenylgruppe und des Sauerstoffs in Betracht und beachtet man zudem, dass wir unter einem negativen Element oder Radikal ein solches zu verstehen haben, das die Elektronenpaare der äusseren Schalen aller Nachbaratome zu sich herüber zu ziehen trachtet[2]), so kommt man in vorliegendem Fall bei Anwendung der Theorie über die induzierte Polarität zu der Schlussfolgerung, dass hier durch die Polarisation ein Stickstoffatom positiver Natur geschaffen werden kann. Nach der englischen Schule, die sich in der letzten Zeit mit der Frage der polaren Natur verschiedener organischer Verbindungen beschäftigt hat und den Polaritätsbegriff näher zu präzisieren versucht, handelt es sich hier, kurz referiert[3]), um folgendes: „The directing influence of the acylamido-group is to be attributed to the tendency of the nitrogen atom to act as an electron source, as modified by a betaine-like electronic conjugation with the oxygen of the carbonyl group. Both these processes result in the acquirement of a positiv charge by the nitrogen atom." Durch diesen doppelten Einfluss kann einerseits das Stickstoffatom im Anilid offenbar einen relativ genommen

[1]) Vgl. z. B. William A. Noyes, Z. physikal. Chem. **130**, 323. 1927. [2]) G. N. Lewis, Die Valenz u. d. Bau d. Atome und Moleküle, S. 82. Braunschweig 1927. [3]) Allan, Oxford, R. Robinson und Smith, J. Chem. Soc. London **129**, 403. 1926. Holmes und Ingold, J. Chem. Soc. London **129**, 1305. 1926. C. K. und E. H. Ingold, J. Chem. Soc. London **129**, 1310. 1926. Orton und Bradfield, J. Chem. Soc. London **131**, 986. 1927.

höheren Grad von Positivität erreichen als im Anilin, wo nur das negative Phenylradikal auf die Elektronenhülle des Stickstoffatoms deformierend wirkt. Diese Positivität kann andererseits weder im Anilin noch im Anilid bei weitem so beträchtlich werden wie in dem Oniumsalz. Wenn der Lockerungsgrad des Elektronengebäudes des Phenyls und damit die Frequenz des absorbierten Lichts mit der mehr oder weniger ausgeprägten polaren Natur des mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoffatoms zusammenhängt, so ist eben eine so abgestufte Verschiebung der selektiven Absorption zu erwarten, wie sie für die betreffenden Verbindungen festgestellt worden ist.

Welchen Grad von Unsymmetrie die Ladungsverteilung erreichen mag, ob hier nur mit einer merklichen Deformation der Elektronenhüllen zu rechnen ist oder ob sogar ein Elektronenübergang von einem Atom zum anderen, also eine wahre intramolekulare Ionisation in Frage kommen könnte, darüber mögen die Ansichten auseinandergehen können[1]. Bei der Unbestimmtheit, die unsere Auffassung über die Art der unitarischen Valenz oder „nicht-polaren" Bindung immer noch kennzeichnet[2], wird die Vorstellung über das Wesen der entstandenen Polarität natürlich sehr davon abhängen, welche valenztheoretischen Begriffe man anzuwenden vorzieht. Stellt man sich auf den Standpunkt der strengen Oktettheorie und umfasst man noch dazu für den Benzolring die Formel mit Dreielektronenbindung[3], so wird man die innermolekularen, elektrischen Gegensätze nur als die Folge einer Verzerrung gewisser Elektronenbahnen betrachten können.

Die Theorie der wechselnden induzierten Polarität schreibt ja eigentlich nicht vor, dass die Moleküle organischer, sich in Ionen nichtspaltender Verbindungen, welche unter Umständen derart reagieren, als ob sie einen mehr oder weniger weit ausgebildeten polaren Bau mit oder ohne intramolekularer Ionisation hätten, auch wirklich im Normalzustande, als „resting molecules", immer eine merkliche Polarisation besitzen müssen[4]. Wenn die Acylamidogruppe bei der Substitution sich so verhält, als ob das Stickstoffatom eine positive Ladung besässe, so ist damit also nicht gesagt, dass diese Polarität eben in dem unaktivierten Molekül einigermassen ausgeprägt vorhanden ist. Die angeführte Deutung des spektralen Verhaltens der Aminoverbin-

---

[1]) Lewis, a. a. O. S. 68. [2]) Vgl. F. London, Z. Physik **46**, 455. 1928.
[3]) Siehe R. Müller, Aufbau d. chem. Verbindungen, S. 71. Stuttgart 1928.
[4]) Vgl. Lowry, J. Chem. Soc. London **123**, 1866. 1923.

dungen ist auch deswegen nicht zwingend, obwohl sie mit der Auffassung der betreffenden Forscher im Einklang gebracht werden kann. Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben zu zeigen, inwieweit sie auch anderen Tatsachen gerecht werden kann.

Wenn man annimmt, dass die Lage des langwelligeren Absorptionsgebiets des Anilidspektrums von den in oben erwähnter Weise polarisierten Molekeln abhängt, muss man schliessen, dass wenigstens fast alle, langwelligere Strahlung absorbierende Moleküle sich in diesem Zustande befinden, denn bei grösseren Wellenlängen tritt ja keine oder (gemäss der Angabe von Waljaschko) nur eine sehr schwache selektive Absorption ein.

Es mag in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, dass die Säureamide, wie aus verschiedenen Untersuchungen über ihre physikalischen Eigenschaften zu entnehmen ist, in Vergleich mit den Aminen ziemlich stark assoziierte Stoffe sind[1]), was auf eine verhältnismässig ausgeprägte polare Natur dieser Stoffe hindeutet.

Eine relativ beträchtliche, unsymmetrische Ladungsverteilung von obenerwähnter Art macht schliesslich auch verständlich, warum das an den Stickstoff gebundene Wasserstoffatom der Acylamidogruppe, das ziemlich leicht durch Metallatome ersetzt werden kann, bedeutend beweglicher sein muss als in den entsprechenden Aminen.

Das Band im äusseren Ultraviolett ist im Vergleich zu dem entsprechenden, selektiven Absorptionsgebiet bei Anilin merklich nach Rot verschoben und seine Intensität zugleich verdoppelt, was aus folgender Zusammenstellung der Werte im Maximum des Bandes deutlich hervorgeht.

Acetanilid.				Anilin.			
λ	n	ν	ε	λ	n	ν	ε
2385	41919	1258	13550	2340	42725	1282	6800

Differenz: $\lambda = 45$ Å.E. $n = 806$ cm^{-1}. $\nu = 24$ sec^{-1}.

Diese Verschiebung, welche in entgegengesetzter Richtung als diejenige des ersten Gebiets stattgefunden hat, beträgt nicht einmal ganz die Hälfte von der letztgenannten. Das aktivierende Quantum entspricht beim Anilid 119600 und beim Anilin 121400 cal pro Mol. Die Differenz von 1800 cal ist im kurzwelligen Gebiet somit nur ein Drittel derjenigen der langwelligeren.

[1]) Siehe H. Kauffmann, Beziehungen zwischen phys. Eigensch. u. chem. Konstitution, Stuttgart 1920; vgl. auch W. R. Innes, J. Chem. Soc. London **113**, 410. 1918.

Das breite, relativ starke, äussere Band kommt bei einer grossen Anzahl von aromatischen Aminoverbindungen in, soweit man aus den qualitativen Untersuchungen urteilen kann, ungefähr derselben spektralen Lage vor, so z. B. bei den bisher untersuchten Alkylanilinen[1]) und einigen alkylierten Toluidinen, bei den Phenylendiaminen und deren Diacetylverbindungen. Bei den Toluidinen habe ich sie quantitativ gemessen[2]) und dabei folgende Lage und Intensität für das betreffende Band gefunden:

	λ	ν	ε
ortho-Toluidin . . .	2331	1287	7000
meta-Toluidin . . .	2370	1266	7000
para-Toluidin . . .	2356	1273	6000

Auf Grund der ungefähren Übereinstimmung in der Lage, Intensität und Art der äusseren Banden wurde in meiner früheren Arbeit die Ansicht vertreten, dass sie zu dem stickstoffhaltigen Substituenten gehören. Man könnte natürlich auch annehmen, dass sie dem bedeutend weiter im Ultraviolett gelegenen Absorptionsgebiet des Benzols entsprechen, trotzdem man bei den aromatischen Aminen, wie bei den meisten anderen Benzolderivaten, keine Zergliederung in Teilbanden beobachten kann. Aus dem zur Zeit vorliegenden Material lässt sich die Frage nach dem Ursprung dieser kurzwelligen Absorptionsbanden nicht gut entscheiden. Es scheint mir jedoch nunmehr wahrscheinlicher, dass man dieses äussere Band doch dem Phenylradikal zuordnen soll, denn es hat sich gezeigt, dass wenn das Spektrum bei einigen Aminen in der Weise modifiziert worden ist, dass im längerwelligen Gebiet nur mehr eine Andeutung selektiver Absorption zu erkennen ist, so verschwindet gleichzeitig auch das kurzwellige Band fast vollständig. Diese Tatsache deutet auf einen näheren Zusammenhang zwischen den beiden Absorptionsgebieten auch bei den Aminoverbindungen hin. Bis weitere Untersuchungen, über die ich später berichten werde, durchgeführt worden sind, mag eine eingehendere Erörterung über die Zuordnung des kurzwelligen

[1]) Noch nicht ganz abgeschlossene Untersuchungen über die Absorption des Methyl- und Dimethylanilins haben erwiesen, dass ihre Spektren denjenigen des Anilins sehr ähnlich sind. Sie weichen indes durch eine mässige Rotverschiebung und das Fehlen schmaler Banden im ersten Absorptionsgebiet des normalen Spektrums vom letztgenannten ab. [2]) Acta Acad. aboens., a. a. O.

Absorptionsgebiets ausbleiben. Eine befriedigende Vorstellung über den richtigen Sachverhalt kann man übrigens wohl kaum finden, bevor man über die Verhältnisse bei noch weit kleineren Wellenlängen einigermassen orientiert ist.

Das sehr undeutlich ausgeprägte Band von WALJASCHKO, das bei etwa $\lambda = 3000$ liegen soll, habe ich nicht beobachtet. Dies kann einfach davon abhängen, dass die Lösungen des Anilids in Hexan wegen der Schwerlöslichkeit des Stoffs zu verdünnt gewesen sind.

Das Spektrum der alkoholischen Lösung.

Die Veränderungen des normalen Spektrums, welche durch verschiedene Lösungsmittel veranlasst werden, treten bei mehreren Benzolderivaten besonders im längerwelligen Absorptionsgebiet deutlich hervor, indem die charakteristischen Teilbanden, wie z. B. bei der Benzoesäure, verschwommener werden oder, wie beim Phenol und Anilin, vollständig verschwinden[1]).

Bei dem Anilid ist die Veränderung, welche durch den Alkohol herbeigeführt wird, prinzipiell von derselben Art wie bei den letztgenannten Stoffen. Da aber das längerwellige Gebiet etwas nach kürzeren Wellenlängen, das kurzwellige wieder ein wenig in entgegengesetzter Richtung verschoben ist, tritt die selektive Absorption der alkoholischen Lösung, wie aus der Kurve (Fig. 2) ersichtlich ist, bei grösseren Wellenlängen in sehr „gestörter" Form hervor. Nur ein ganz kleines, flaches Band, dessen Maximum bei etwa $\lambda = 2790$, $\nu = 1075$, $\varepsilon = 600$ liegt, konnte bei Anwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle beobachtet werden. Das äussere Band ist von dem Lösungsmittel verhältnismässig wenig beeinflusst worden. Eine deutliche, aber ziemlich geringe Verschiebung nach Rot konnte zwar festgestellt werden. Das bei grösseren Frequenzen liegende Minimum ist bedeutend tiefer. In Anbetracht der Messgenauigkeit in diesem Gebiet des Spektrums kann man keinen allzu grossen Wert der Grösse des gefundenen Unterschieds (15 Å.E.) im Maximum der Absorption beimessen.

Über die Ursachen der ziemlich allgemein auftretenden Erscheinung — das Verschwinden der Bandenstruktur, welches oft von einer Veränderung der Intensität und einer Verschiebung

---

[1]) KLINGSTEDT, a. a. O.

des Schwerpunkts begleitet ist — kann man vorläufig nur sehr unbestimmte Vorstellungen haben. Das Verschwinden der Teilbanden hängt nach der heutigen Theorie mit Veränderungen in den Kernschwingungen zusammen. Diese werden durch den Lösungsmitteleinfluss derart gestört, dass sie nicht mehr eine diskontinuierliche Reihe verschiedener Energiezustände durchlaufen. Da diese Schwingungen von der innermolekularen Polarität abhängen, kann somit der Polaritätszustand vom Lösungsmittel merklich verändert werden[1].

Bei dem Anilid ist die Umgestaltung des Spektrums durch den Alkohol anscheinend so gross, dass man geneigt wäre, sie auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen. Bekanntlich kann man von dem Anilid durch Ersatz des Aminowasserstoffs Metallverbindungen erhalten, welche aus ihren Umsetzungen mit Alkylhalogeniden zu schliessen, teils der normalen Amidform (1), teils der Isoamidform (2) entsprechen:

1. $C_6H_5.NH.C(=O).CH_3$ 2. $C_6H_5.N = C(OH).CH_3$

3. $C_6H_5.N = C(O.CH_3).CH_3$ 4. $C_6H_5.N(CH_3).C(=O).CH_3$

Man könnte sich deshalb vorstellen, dass das tautomer reagierende Anilid in der alkoholischen Lösung hauptsächlich, oder grösstenteils, in der Isoform vorläge und dass somit das beobachtete Spektrum dieser Form des Anilids zukäme. Diese Interpretierung scheint doch kaum möglich zu sein. Einerseits ist nämlich das Spektrum des Anilidomethyläthers (3) in Alkohol nach Waljaschkos Untersuchung ziemlich verschieden von dem des Anilids, andererseits findet man bei dem Methylacetanilid (4), wo keine solche Umlagerung in Frage kommen kann, fast ähnliche Verhältnisse wie beim einfachen Anilid.

Nicht nur der hier behandelte Stoff, sondern auch mehrere andere, besonders von V. Henri und seinen Mitarbeitern eingehender untersuchten Verbindungen zeigen, dass der Lösungsmitteleinfluss oft sehr beträchtliche Veränderungen des normalen Spektrums verursachen kann. In diesem Zusammenhang mag von solchen Stoffen, die einen Benzolkern enthalten, nur das von Menczel[2]) gemessene Phthalsäure-

[1]) Vgl. V. Henri, C. r. **176**, 1142; **177**, 1037. 1923. [2]) Menczel, Z. physikal. Chem. **125**, 161. 1927.

anhydrid erwähnt werden. Das normale Spektrum des Anhydrids stimmt in den Hauptzügen mit demjenigen der Benzoesäure überein. Die Absorptionskurve der beiden Stoffe enthält im langwelligen Gebiet drei schmale Banden, während die übrigen Gebiete aus ziemlich breiten, tiefen und ungeteilten Banden bestehen. In Alkohol und Wasser hat das Anhydrid dagegen nur ein nicht sehr tiefes, einfaches Band. Überhaupt sind alle die untersuchten Lösungsspektren des Anhydrids einander sehr unähnlich. Von einer Isomerie, welche durch Verschiebung von Wasserstoffatomen oder durch Versetzung von Doppelbindungen zustande käme, kann hier als Ursache der spektralen Verschiedenheiten keine Rede sein.

Es scheint demnach sehr fraglich, ob man in anderen Fällen wie z. B. bei den Phenolen, wo prinzipiell ähnliche spektrale Veränderungen festgestellt worden sind, überhaupt Isomerieerscheinungen der betreffenden Art als Ursache der spektralen Verschiedenheiten betrachten soll. Man wird eher geneigt sein zu versuchen, die Veränderungen, welche mehr oder weniger ausgeprägt auf das Verschwinden der schmalen Teilbanden hinauslaufen, in übereinstimmender Weise zu erklären. Die Veränderungen können ebenso gut durch Bildung von definierten Molekülverbindungen oder Solvaten zwischen dem gelösten Stoff und dem Solvenz oder durch Entstehung von Assoziationsprodukten in gewissen Lösungsmitteln und Konzentrationen erzeugt werden. Sie können vielleicht auch von Elektronenisomerie bedingt sein oder schliesslich ganz allgemein nur durch Zusammenwirken von molekularen Restfeldern bei dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel zustandekommen. Das Tatsachenmaterial ist vorläufig allzu dürftig, um eine einigermassen sichere Entscheidung in einzelnen Fällen zu erlauben. Es wäre sehr erwünscht, wenn ausgedehntere quantitative Untersuchungen über diese Erscheinungen ausgeführt würden. Man sollte dabei mehr als es bis jetzt üblich war, die spektroskopischen Messungen mit anderen physikalischen und chemischen Untersuchungen verknüpfen, damit man den spektroskopischen Ergebnissen eine vielseitigere Beurteilung widmen könnte. Da wir über die Verhältnisse schon bei den einfachsten organischen Verbindungen ziemlich schlecht unterrichtet sind, können wir selbstverständlich wenig Bestimmtes und Allgültiges über so komplizierte Verbindungen, wie die hier betrachteten, aussagen.

Für die Untersuchung der Absorption wurde die von V. Henri eingeführte photographische Methode in der von mir früher an-

gegebenen Weise benutzt. Die Lage der schmalen Banden und der genaue Verlauf der Absorption im längerwelligen Gebiet konnte nur mit Hilfe des kontinuierlichen Spektrums ermittelt werden.

Als Versuchspräparat wurde reinstes käufliches Acetanilid verwendet. Das Anilid wurde nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei vermindertem Druck (10 mm) destilliert und sodann nochmals aus Wasser, das mit etwas Essigsäure versetzt wurde, umkristallisiert. Das Anilid schmolz bei 115° (korr.).

Zusammenfassung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Lichtabsorption der Anilide haben eine sehr mangelhafte und zum Vergleich mit anderen, nahestehenden Benzolderivaten vollkommen unzureichende Kenntnis der ultravioletten Absorption ergeben.

1. Das jetzt quantitativ untersuchte, normale Absorptionsspektrum des Acetanilids besitzt im Ultraviolett wie dasjenige des Anilins zwei Gebiete selektiver Absorption, von denen auch hier das längerwellige zwischen $\lambda = 2900$ und 2630 Å.E. die bei einfacheren Benzolderivaten häufig auftretenden schmalen Banden enthält. Weil das innere Absorptionsgebiet vom äusseren überlagert wird, konnten nur zwei von diesen Teilbanden genau gemessen werden.

2. Nicht nur das langwellige Bandensystem, sondern auch das äussere breite Band, welches bei mehreren aromatischen Aminoverbindungen nachgewiesen worden ist, scheint dem Phenylradikal zugeordnet werden zu sollen.

3. In alkoholischer Lösung erleidet das Spektrum wie bei den Phenolen und Anilinen eine scharfe Veränderung, welche hauptsächlich auf das Verschwinden der schmalen Teilbanden hinausläuft und eine merkliche Störung der Kernschwingungen anzeigt. Das veränderte Spektrum kann nicht dem isomeren Isoamidform zugeschrieben werden, sondern muss von einem Lösungsmitteleinfluss anderer Art abhängig sein.

4. Die Einführung des Acetyls in die Aminogruppe verursacht einige scharf ausgeprägte Veränderungen des Anilinspektrums. Die selektive Absorption des Anilids setzt bei bedeutend kürzeren Wellenlängen ein. Das längerwellige Absorptionsgebiet wird nach kürzeren, das kurzwellige in entgegengesetzter Richtung verschoben. Die Frequenz der Kernschwingungen steigt von 450 auf etwa 950 cm^{-1} und erreicht somit einen Wert, der für mehrere andere Monoderivate des

Benzols charakteristisch ist. Die Intensität der selektiven Absorption sinkt im längerwelligen Ultraviolett um rund 20 %, wird dagegen im kurzwelligen Gebiet um das Doppelte erhöht.

5. Durch die Acylierung wird die Lockerung gewisser Bindungen in dem mit der Aminogruppe verbundenen Phenylradikal merklich zurückgedrängt. Die Verfestigung erreicht aber bei weitem nicht den Höhegrad, welcher bei der Salzbildung des Amins sich geltend macht.

6. Die Lockerungsabnahme scheint mit der mehr oder weniger ausgeprägten polaren Natur des mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoffatoms zusammenzuhängen. Dieses Atom kann durch Unsymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der Molekel einen gewissen Grad von Polarität erhalten, welche bei den Anilinsalzen stärker ausgeprägt sein muss als beim Anilid.

Acetanilid in Pentan. Funkenspektrum.

c	ε	λ	ν	c	ε	λ	ν
		Fe—Cd				*Cu—Cu*	
10^{-4}	477·1	2829	1060	10^{-4}	6121	2132	1407
	602·1	2785	1077		6494	2527	1187
	602·1	2768	1084		7157	2506	1197
	699·0	2821	1063		7157	2250	1333
	699·0	2794	1074		7157	2126	1411
	699·0	2762	1086		7349	2123	1413
	778·1	2817	1065		7863	2264	1325
	778·1	2800	1071		8754	2486	1207
	778·1	2756	1089		8754	2117	1417
	Max. **858·8**	**2808**	**1068**		8882	2276	1318
	858·8	2747	1092		9880	2469	1215
	858·8	2685	1117		10735	2462	1219
	979·3	2743	1094		10735	2303	1303
	979·3	2728	1100		11000	2112	1421
	979·3	2679	1120		12270	2321	1293
	Max. **1144**	**2736**	**1096**		12860	2108	1423
	1144	2658	1129		12860	2425	1237
	1176	2642	1136		13550	2105	1425
	1258	2626	1143		Max. **13550**	**2385**	**1258**
	2709	2593	1157		17510	2094	1433
	4294	2563	1171		18060	2088	1437
	5419	2550	1176		21470	2079	1443
	5419	2195	1367		28630	2063	1454
	5419	2179	1377				

Acetanilid in Pentan.

Kontinuierliche Lichtquelle. $d = 200$ mm, $c = 10^{-4}$, $t = 180''$.

λ	ν	mm	Δi	$\varepsilon = \Delta i \cdot 81{\cdot}34$
2899	1035	112	0·3	25
2885	1040	111	0·6	49
2871	1045	110	1·0	81
2858	1050	109	1·3	105
2846	1054	108	2·2	180
2833	1059	107	4·2	340
Max. **2808**	**1068**	105	10·0	**810**
2796	1073	104	7·65	620?
2784	1078	103	6·7	545
2772	1082	102	7·4	600
2761	1087	101	8·7	710
2749	1091	100	10·45	850
Max. **2738**	**1096**	99	11·2	**910**
2727	1100	98	10·7	870?
2705	1109	96	10·3	840
2684	1118	94	10·35	840

Acetanilid in Alkohol. Funkenspektrum.

c	ε	λ	ν
		Fe — Cd	
10^{-1}	2·709	2937	1021
	4·294	2927	1025
	7·003	2911	1031
10^{-2}	135·4	2851	1052
	203·2	2842	1056
10^{-3}	612·1	2784	1078
	1084	2715	1105
	1431	2685	1117
	1806	2667	1125
	1960	2664	1126
	2338	2651	1132
	2625	2631	1140
	3502	2604	1152
	3502	2195	1367
10^{-4}	3502	2135	1405
	4669	2229	1346
	4669	2117	1417
	5419	2247	1335
	5419	2112	1421
	6773	2264	1325
	7349	2276	1318
	7349	2529	1186
	8754	2515	1193
	8754	2294	1308
	11670	2340	1282
	13130	2425	1237
	13130	2370	1266
	Max. **13540**	**2400**	**1250**
	13540	2088	1437
	17510	2079	1443

Acetanilid in Alkohol.

Kontinuierliche Lichtquelle. $d = 15$ mm, $c = 10^{-3}$, $t = 30''$.

λ	ν	mm	Δi	$\varepsilon = \Delta i \cdot 124{\cdot}_9$
2846	1054	108	1·2	150
2833	1059	107	2·2	275
2820	1064	106	4·0	500
2808	1068	105	4·8	600
2796	1073	104	4·8	600
2784	1078	103	4·9	612
2772	1082	102	5·0	625
2766	1085	101·5	5·45	680
2761	1087	101	6·0	750
2749	1091	100	6·6	825
2738	1096	99	7·3	910

Über die elektrische Symmetrie des Molekülbaus von Methanabkömmlingen.

Von

L. Ebert, R. Eisenschitz und H. v. Hartel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikal. u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 28.)

Die Methodik zur Symmetriebestimmung von Molekülen in Dämpfen oder verdünnten Lösungen wird erörtert. Die Molekularpolarisation von Molekülen $C a_4$ in verdünnter Lösung in Benzol und CCl_4 wird gemessen; es handelt sich um Derivate der drei Stammsubstanzen $C(OH)_4$, $C(CH_2OH)_4$, $C(COOH)_4$. Der Vergleich mit der Molekularpolarisation derselben Stoffe im festen Zustand führt zu dem Schlusse, dass eine Anzahl der untersuchten Moleküle ein festes Dipolmoment besitzt. Dieser Befund bildet eine Bestätigung der Theorie von Weissenberg, wonach die Formen der Moleküle $C a_4$ grundsätzlich eine grössere Mannigfaltigkeit aufweisen, als es die Modelle der klassischen Stereochemie voraussehen lassen.

I.

Die neuere Entwicklung der Physik hat eine Anzahl von Methoden geschaffen, aus denen unmittelbare Aussagen über die Symmetrie des Aufbaues eines einzelnen Moleküles gefolgert werden können und zwar für den kristallisierten Zustand wie für die amorphen Formen.

Besonders eindrucksvoll sind die Erfolge der Untersuchungen des Kristallbaues, da man unter günstigen Umständen bekanntlich in der Lage ist über die Symmetrie von Kristallmolekülen genaue Angaben zu machen. Wieweit solche Erkenntnisse von Bedeutung für die Beurteilung des Molekülbaues der gleichen Stoffe auch in den amorphen Zuständen sind, ist neuerdings besonders von Reis[1]) und Weissenberg[2]) besprochen worden. Das chemische Interesse knüpft sich ja hauptsächlich an die Frage nach dem Bau der Moleküle in Dampf und Lösung, wo die Versuche vorgenommen wurden, welche der Chemie zur Festlegung der Konstitution und der Konfiguration der Moleküle gedient haben.

Es ist in diesem Sinne eine wichtige Aufgabe den Bau der freien Moleküle durch rein physikalische Beobachtungen aufzuklären, welche

[1]) A. Reis, Z. Physik 1, 204, 294, 299. 1920. Z. Elektrochem. 26, 408. 1920. Ber. 59, 1544. 1926. [2]) K. Weissenberg, Ber. 59, 1526, 1528. 1926.

an **den amorphen Zuständen** selbst angestellt werden können und Aussagen über die Symmetrie des Molekülbaues der in Dampf, Lösung oder in der Schmelze anwesenden Moleküle gestatten.

Man kann diese Aufgabe mit mehreren unabhängigen physikalischen Methoden bearbeiten, welche etwa den verschiedenen physikalischen Methoden vergleichbar sind, die zur Erforschung der Symmetrie makroskopischer Kristalle zur Verfügung stehen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Analogie der Versuchsmethoden in beiden Fällen.

Tabelle 1. **Übersicht über die physikalischen Methoden zur Symmetriebestimmung einzelner Moleküle.**

Symmetriemerkmal	des Moleküls (oder Kristalls)	wird erkannt an:
1. Optische Anisotropie	eines Moleküls	Depolarisation von Tyndall-Licht
	eines Kristalls	Doppelbrechung
2. Elektrische Polarität	eines Moleküls	Existenz eines festen Momentes
	eines Kristalls	Pyroelektrizität
3. Enantiomorphie	eines Moleküls eines Kristalls	Drehung der Polarisationsebene des Lichtes

Diese Tabelle enthält wesentlich nur Eigenschaften, welche das Verhalten eines Moleküls gegenüber elektromagnetischen Feldern kennzeichnen und ist offenbar in anderer Richtung noch erweiterungsfähig.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen bilden eine Anwendung der zweitgenannten Methode auf gelöste Moleküle der Formel Ca_4.

Wie allgemein bekannt, ist die letzte der in Tabelle 1 angeführten Methoden — die Beobachtung der **optischen Aktivität** — historisch zuerst fruchtbar geworden und spielt bereits seit Jahrzehnten eine so wichtige Rolle bei der Frage nach der Symmetrie des Molekülbaus, dass hierüber nähere Ausführungen unnötig sind. Es muss aber darauf verwiesen werden, dass die beiden anderen Methoden heute in der Sicherheit ihrer Begründung nicht hinter dieser bereits klassisch gewordenen Methode zurückstehen und dass daher ihren Aussagen grundsätzlich eine gleichgeordnete Bedeutung zuerkannt werden muss.

Die in unserer Tabelle erstgenannte Methode, deren physikalische Theorie und Technik besonders von Lord Rayleigh, Cabannes,

Gans, Martin, Raman entwickelt wurden[1]) und deren Ergebnisse in rascher Vermehrung begriffen sind, entscheidet folgende Frage: Ist die Wirkungsfläche, durch welche ein Molekül in optischen Versuchen ersetzt gedacht werden kann, in erster Näherung eine Kugel oder ein Ellipsoid? (Es bleibt allerdings die genauere Frage unentschieden, ob es sich um eine Isotropie bzw. Anisotropie der Gestalt oder des Brechungsvermögens handelt.) Die Zuordnung eines Moleküls in eines der beiden Gebiete, welche oben gekennzeichnet sind, kann heute bereits mit bemerkenswerter Empfindlichkeit vollzogen werden. Für die in dieser Arbeit wesentlich wichtigen Methanabkömmlinge $C\alpha_4$ mit vier gleichen Gruppen sei auf zwei wichtige neue Befunde an CH_4[2]) und CCl_4[3]) hingewiesen. Hiernach zeigen beide Stoffe im Gaszustand eine merkliche Anisotropie des Moleküls, die zwar bei CCl_4 klein ist, aber bei CH_4 wesentlich über die Fehler der Versuche hinausgeht.

Auch die zweite Methode — Feststellung der elektrischen Polarität eines Moleküls — umfasst bereits ein umfangreiches Gebiet. Seitdem Debye 1912 die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus von Gasen auf die Theorie der dielektrischen Orientierungspolarisation übertragen hat, ist eine Anzahl von Methoden zur Beantwortung der Frage angegeben worden, ob ein Molekül ein festes Dipolmoment hat bzw. wie gross das Moment ist. Es sei im voraus betont, dass die gebräuchliche Methodik tatsächlich ein festes Moment, d. h. den polaren Bau des ungestörten Moleküls zu beweisen gestattet und nicht auf eine solche Polarität hindeutet, welche erst im Versuche, z. B. durch angelegte elektrische Felder, entsteht. Dass eine sachgemässe Analyse der dielektrischen Polarisation im Sinne der Debyeschen Ansichten für die Erkenntnis des Molekülbaus wesentliche Aufklärung bringen kann, ist — nach einzelnen früheren Anregungen und Versuchen[4]) kritisch zusammenfassend gezeigt und an einer Anzahl bestimmter chemischer Stoffe belegt worden[5]). In der Folge ist die Abschätzung und Bestimmung von Dipolmomenten in

[1]) Eine Zusammenstellung der Theorie und Ergebnisse verdankt man R. Gans, Handb. d. Experimentalphysik **19**, 383ff. Leipzig 1928. [2]) J. Cabannes und J. Gauzit, J. Phys. Rad. (6), **6**, 182. 1925. [3]) R. Rao, Ind. Journ. of Phys. **2**, 85. 1926. J. Cabannes und J. Granier, C. r. **182**, 886. 1926. [4]) A. Reis Z. Elektrochem. **26**, 408. 1920. R. Fürth, Ann. Phys. **70**, 1. 1923. O. Blüh, Z. physikal. Chem. **106**, 341. 1923. [5]) L. Ebert, Z. physikal. Chem. **113**, 1. 1924; **114**, 430. 1925. Siehe auch Ch. P. Smyth, Amer. Soc. **46**, 2151. 1924.

wachsender Zahl zur Beurteilung einzelner chemischer Fragen herangezogen worden. Es seien genannt: die Struktur von Benzolabkömmlingen [K. Höjendahl[1]), J. Errera[2]), J. W. Williams[3])]; von Cis- und Transderivaten des Äthylens [J. Errera[4])]; die Ionisierung von Elektrolyten [L. Ebert[5])].

Diese Ergebnisse enthielten keinen Widerspruch gegen die Ansichten der klassischen Stereochemie, soweit sich aus ihren Modellen die Moleküle als polar gebaut ableiten lassen. Im Gegenteil wurde in allen Fällen eine qualitative Übereinstimmung mit ihren Voraussagen festgestellt. Bei den Benzolderivaten fand sich z. B. eine ungefähre Additivität der Beiträge einzelner Gruppen, insbesondere für einige Parabenzolderivate mit zwei gleichen Gruppen ein sehr kleiner Wert des Momentes (K. Höjendahl, loc. cit.; J. Errera, C. R. 182, loc. cit.); ebenso hatte bereits früher Errera (loc. cit.) bei Transäthylenderivaten sehr geringe Werte des Momentes gefunden. Erst durch Messungen an einer Auswahl von Stoffen Ca_4 wurden Widersprüche zu den Voraussagen der klassischen Stereochemie, soweit sie sich auf Polarität von Molekülen bezogen, bekannt[6]). Die Methanderivate Ca_4 sollten nach den klassischen Ansichten[7]) die Symmetrie des regulären Tetraeders zeigen, mit der ein festes Dipolmoment unvereinbar ist[8]). In Wirklichkeit fanden sich aber mehrere Stoffe Ca_4, welche in vorläufigen Messungen nach einer heute anerkannten Methodik merkliche, zum Teil grosse, feste elektrische Momente besitzen. Derartige Messungen sind unterdessen auf eine Anzahl anderer Stoffe Ca_4 ausgedehnt worden, wobei auch das Lösungsmittel variiert wurde. Das bereits in der vorläufigen Mitteilung gekennzeichnete Ergebnis wurde vollauf bestätigt: Es gibt unter diesen Stoffen Moleküle mit beträchtlichem Moment neben solchen, welche ein praktisch verschwindendes Moment besitzen.

---

[1]) K. Höjendahl, Nature **117**, 892. 1926. [2]) J. Errera, C. r. **182**, 1623. 1926. [3]) J. W. Williams, Amer. Soc. 1927/28, siehe Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928. [4]) J. Errera, J. Phys. Rad. (6), **6**, 390. 1925. [5]) L. Ebert, Naturwiss. **13**, 681. 1925. [6]) L. Ebert und H. v. Hartel, Naturwiss. **15**, 669. 1927. H. v. Hartel, Diss. d. Techn. Hochschule Wien 1928. Bestätigung unserer Befunde und andere Widersprüche mit den Voraussagen der klassischen Stereochemie, siehe J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 270ff. 1928. A. Weissberger, Physikal. Ztschr. **29**, 272ff. 1928. [7]) Siehe hierüber F. Richter, Naturwiss. **14**, 839. 1926. [8]) K. Weissenberg, Ber. **59**, 1526. 1926. Naturwiss. **15**, 662. 1927. Physikal. Ztschr. **28**, 829. 1927.

Die Bedeutung der Befunde besteht in der Bekräftigung der Voraussagen, welche WEISSENBERG (loc. cit.) für die Symmetrie von Molekülen Ca_4 in amorphen Zuständen gegeben hat. Hiernach zeigt der Bau der Molekule Ca_4 nicht nur im Kristall, sondern auch in Dampf und Lösungen eine weit grössere Mannigfaltigkeit von Formen, als sie durch das einfache Bild vorausgesagt werden, welches VAN 'T HOFF zur knappen Zusammenfassung der Isomeriefälle von Methanderivaten in dem Modell des tetraedrischen Kohlenstoffatoms geschaffen hat. Insbesondere geht aus der geometrischen Analyse der möglichen Bautypen von Ca_4-Stoffen (WEISSENBERG loc. cit.) hervor, dass polare Moleküle Ca_4 die Symmetrie einer Pyramide besitzen.

II.

Für die Abschätzung der festen Dipomomente wurde folgendes Verfahren gewählt. Die Molekularpolarisation P[1]) eines gelösten Stoffes wurde aus der Messung der Polarisation P_L einer sehr verdünnten Lösung in einem dipolfreien Lösungsmittel abgeleitet[2]). Für eine Messung von P sind zwei Differenzen experimentell zu bestimmen: $\varDelta\varepsilon$ die Differenz der DK der Lösung gegenüber der DK des Mittels und $\varDelta s$ die Differenz der entsprechenden Dichten. Die Berechnung von P aus P_L beruht auf der Annahme einfacher Additivität der Polarisation von x Molen gelöstem Stoff gleich $x \cdot P$ und und der Polarisation $(1-x)P_B$ von $1-x$ Molen Lösungsmittel:

$$P_L = \frac{\varepsilon_B + \varDelta\varepsilon - 1}{\varepsilon_B + \varDelta\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_L}{s_B + \varDelta s} = x \cdot P + (1-x)P_B.$$

Aus dieser Gleichung (DEBYE) leitet man leicht folgende Formel ab, welche P als Funktion bekannter oder durch direkte Messung zugänglicher Grössen darstellt:

$$P = M \cdot \left\{ \frac{G}{g} \left(\frac{\varepsilon_B - 1 + \varDelta\varepsilon}{\varepsilon_B + 2 + \varDelta\varepsilon} \cdot \frac{1}{s + \varDelta s} - \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \cdot \frac{1}{s_B} \right) + \frac{\varepsilon_B - 1 + \varDelta\varepsilon}{\varepsilon_B + 2 + \varDelta\varepsilon} \cdot \frac{1}{s_B + \varDelta s} \right\}. \tag{1}$$

Hier bedeuten M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, g die eingewogene Menge dieses Stoffes in Gramm, G diejenige des

[1]) Terminologie wie bei L. EBERT, Z. physikal. Chem. **113**, 1. 1924, vorgeschlagen. [2]) Diese Methode wurde im Laboratorium von DEBYE schon längere Zeit vor ihrer Veröffentlichung (Handb. d. Rad. **6**, 630. 1925) angewendet (L. LANGE, Z. Physik **33**, 169. 1925.)

Lösungsmittels; ε_B und s_B die DK bzw. die Dichte des reinen Lösungsmittels und $\Delta\varepsilon$ bzw. Δs die Differenzen dieser Grössen für die Lösung. Auf eine geringe Konzentration der Lösungen wurde Wert gelegt, um von Störungen durch Assoziation der gelösten Moleküle Ca_4 frei zu sein. Hierdurch erhalten natürlich die kleinen Differenzen $\Delta\varepsilon$, Δs entsprechend grössere relative Unsicherheiten. Das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in dem benutzten Lösungsmittel wurde kryoskopisch in allen wichtigeren Fällen geprüft.

P, die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes Ca_4, enthält alle die früher[1]) besprochenen Beiträge, deren Trennung in verschiedener Weise zu bewerkstelligen ist. Uns interessiert nur die Abtrennung von P_0, der Orientierungspolarisation der festen Dipole. Wir haben einstweilen hierfür diejenige Trennungsmöglichkeit bevorzugt, welche in den früher gebrauchten Bezeichnungen lautet:

$$P_0 = P - P_{\text{fest}}. \tag{2}$$

Diese Gleichung enthält folgende Voraussetzungen: Die Moleküle büssen beim Erstarren zu einem festen Körper ihre Orientierbarkeit ein. Die — erfahrungsgemäss temperaturunabhängigen — Beiträge P_E und P_A (Elektronen- und Atompolarisation) sind auch vom Aggregatzustand praktisch unabhängig. Andere Orientierungsvorgänge als gerade die Orientierung fester Momente liefern zu P_0 keine merklichen Beiträge. Bei der Diskussion der Messungen wird über die Zulässigkeit dieser Voraussetzungen gesprochen werden.

III. Experimentelles.

a) Eine Übersicht über die bisher untersuchten Körper Ca_4 gibt folgende Zusammenstellung (Tabelle 2), worin die von uns gefundenen Konstanten Fp. und Kp., sowie die Angaben über Herkunft zusammengefasst sind.

Es wurden weiter zwei nur teilweise bromierte Derivate von $C(CH_2OH)_4$ untersucht, welche für uns Herr Dr. Bincer im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie dargestellt hat: 1. $C(CH_2Br)_2(CH_2OH)_2$ mit dem Fp. 110° und 2. $C(CH_2Br)_3(CH_2OH)$ mit dem Fp. 70° bis 71°.

Sämtliche Stoffe waren analysenrein und wurden darauf geprüft, ob eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren in den Ergeb-

[1]) L. Ebert, loc. cit.

Tabelle 2.

Stammkörper	Derivat	Fp. in Grad	Kp. in Grad	Hergestellt nach	von
$C(OH)_4$ . .	$C(OCH_3)_4$	—5	114	H. v. HARTEL, Ber. **60**, 1841. 1927	HARTEL
	$C(OC_2H_5)_4$	—	158	A. RÖSE, Ann. **132**, 16. 1864	HARTEL
$C(CH_2OH)_4$	$C(CH_2Cl)_4$	79	112	FECHT, Ber. **40**, 3888. 1907	HARTEL
	$C(CH_2Br)_4$	158	—	RAVE und TOLLENS, Ann. **276**, 61. 1893	BINCER
	$C(CH_2J)_4$	225	—	TOLLENS und WIGAND, Ann. **265**, 331. 1891	BINCER
	$C(CH_2O_2CH)_4$ [1]) .	55	—	ROMBURGH, Phys. Ch. **130**, 334. 1928	EISENSCHITZ
	$C(CH_2O_2CCH_3)_4$	84	—	PERKIN und SIMONSEN, Soc. **87**, 860. 1905	HARTEL
	$C(CH_2O_2CC_3H_7)_4$ [1])	—	194 [2])	K. BINCER, unveröff.	BINCER
	$C(CH_2ONO_2)_4$ . .	139	—	VIGNON und GERIN, C. r. **133**, 590. 1901	H., Ei., R. W. [3])
$C(COOH)_4$	$C(COOCH_3)_4$ . .	75	295	SCHOLL, Ann. **397**, 301. 1913	SCHOLL [4])
	$C(COOC_2H_5)_4$ . .	13	303	SCHOLL, Ann. **397**, 303. 1913	SCHOLL

nissen noch Änderungen verursacht. Der einzige Fall, wo wir über den Grad der Reinheit bis jetzt noch keine ganz befriedigende Klarheit erzielten, war der bekannte Tetrasalpetersäureester des Pentaerythrits. In diesem Falle erschwerte noch die geringe Löslichkeit die Messungen; die später (Tabelle 3) gegebenen Zahlen beziehen sich auf übersättigte Lösungen, die leicht zu erhalten und aufzubewahren sind.

Dass bei dielektrischen Untersuchungen in verdünnten Lösungen die Reinheit der gelösten Stoffe eine ausschlaggebende Rolle spielen kann, zeigen Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung von Nitronaphthalinen gemacht haben [5]). Bei diesen Messungen ergaben sich zunächst beim 1·5-Dinitronaphthalin ziemlich hohe Werte von P, und nur eine bestimmte, nach vielen vergeblichen Versuchen gefundene, besonders energische Reinigung liess den Wert P stark

[1]) Diese Stoffe wurden nur in vorläufigen Messungen untersucht. [2]) Bei etwa 1 mm Druck. [3]) Wir erhielten dankenswerterweise von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. ein schön kristallisiertes Präparat. [4]) Wir möchten auch hier Herrn Prof. SCHOLL für die Überlassung seiner Originalpräparate bestens danken. [5]) Siehe L. EBERT und H. v. HARTEL, Physikal. Ztschr. **28**, 786. 1927.

sinken, wie es die Analogie der Struktur zum *p*-Dinitrobenzol erwarten lässt, das von HÖJENDAHL[1]) gemessen ist[2]).

Die Lösungsmittel Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden in Mengen von mehreren Litern gereinigt, so dass innerhalb einer Messungsreihe nur Teile eines grösseren Vorrates zur Verwendung kamen. Ausgangsprodukte waren:

Für Benzol: B. puriss. thiophenfrei, Kahlbaum (von P_2O_5 abdestilliert).

Für CCl_4: Präparat zur Analyse, schwefelfrei (Reinigung durch Fraktionieren).

In einem Falle wurde *p*-Xylol verwendet, wegen seines hohen Preises nur in kleinerer Menge; es war als rein von der Ges. f. Teerverwertung bezogen.

b) Die Lösungen wurden in Mengen von etwa 100 g auf der Wage hergestellt; die Grössen G und g können als praktisch fehlerfrei angesehen werden.

c) Die Dichten der Lösungen wurden in Pyknometern passender Grösse bestimmt. Bei den leichter löslichen Stoffen bestimmten wir Δs für eine so konzentrierte Lösung, dass der relative Fehler von Δs unter wenige Prozent sank und berechneten Δs für die verdünnteren Lösungen unter Annahme der Linearität zwischen Δs und Molenbruch der Lösung[3]). Bei schwer löslichen Stoffen, z. B. $C(CH_2ONO_2)_4$, wurden peinlich gleiche Bedingungen bei der Messung von Lösung und Lösungsmittel eingehalten.

Die Dichten der festen Stoffe wurden, soweit diese bei Zimmertemperatur fest waren, nach der Schwebemethode bestimmt. Bei tiefer erstarrenden Stoffen wurde s_{fest} aus der Kontraktion geschätzt, die in einem einfachen Dilatometer bei langsamer Erstarrung und sorgfältiger Entfernung der gelösten Gase beobachtet wurde.

d) Die Differenz $\Delta\varepsilon$ der Dielektrizitätskonstanten von Lösung und Lösungsmittel wurde in einer Schwebungsapparatur gemessen, deren Schaltbild in Fig. 1 gegeben wird. Sender I, dessen Frequenz konstant ist, arbeitet auf einer Oberschwingung, Sender II arbeitet auf seiner Grundschwingung, deren Wellenlänge etwa 100 m beträgt. Dieser Umstand erlaubt einen beliebig tief gelegenen Schwebungston als Normalzustand des aus den Sendern I und II bestehen-

[1]) K. HÖJENDAHL, Nature **117**, 892. 1926. [2]) Die genaue Untersuchung von Naphthalinderivaten ist im Gange. [3]) Wir überzeugten uns, dass die Werte Δs vernünftige Werte für die scheinbaren Molvolumina der gelösten Stoffe ergaben.

den Systems zu wählen[1]). Meistens diente hierzu der eine Oktave unter dem Kammerton liegende Ton *a*, der sich mit Hilfe einer Stimmpfeife genügend empfindlich einstellen liess.

Der Schwebungston wurde in dem Dreistufenverstärker V nach Ardenne (Fabrikat Loewe) verstärkt und im Telephon T abgehört, bzw. dem Lautsprecher zugeführt.

Die beiden Sender I und II waren nur durch das Streufeld der Spulen L locker induktiv gekoppelt. Die in II vorhandene veränderliche Kapazität C_1 war ein Präzisionskondensator von Boas mit

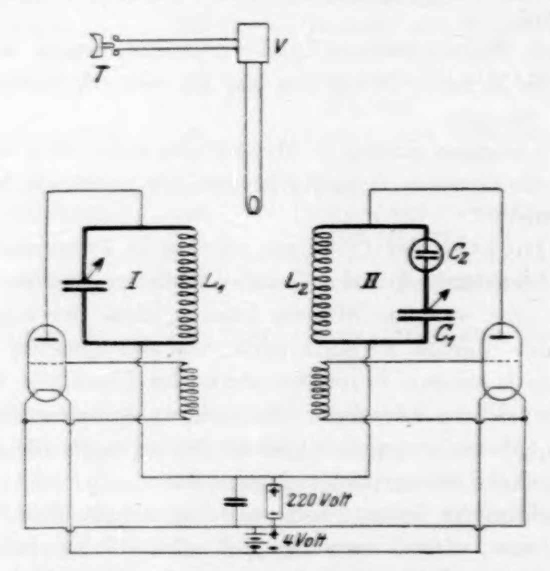


Fig. 1. Anordnung zur Messung der kleinen Differenzen $\Delta\varepsilon$.

empfindlicher Feinregulierung (Endwert des Kondensators 600 cm, Feineinstellung auf 0·05 cm möglich). Die Änderung $\Delta\varepsilon$, welche durch Einfüllen der Lösung an Stelle des reinen Lösungsmittels im Messkondensator C_2 entstand, wurde durch Änderung der Feineinstellung kompensiert. Man verfügte über 1400 ablesbare Skalenteile.

---

[1]) Arbeiten beide Sender auf der Grundschwingung, dann reisst der Schwebungston schon bei hohen Tönen ab; das Ohr ist jedoch gegen gleiche absolute Änderungen der Schwingungszahl im Bereiche tiefer Töne wegen des Fechnerschen Gesetzes viel empfindlicher, so dass durch diese — seit Beginn unserer Versuche auch anderwärts mehrfach benutzte — Schaltung ein bedeutender praktischer Vorteil erzielt wird.

C_2, der Messkondensator aus Messing ist in Fig. 2 abgebildet; seine Luftkapazität betrug etwa 50 cm. Der Glasmantel M enthielt Petroleum, worin ein BECKMANN-Thermometer zur Kontrolle der Temperatur befestigt war. Die ganze Apparatur war durch geerdete Metallumhüllung geschützt, durch die nur das Füllrohr des Messkondensators C_2, die Feineinstellung der veränderlichen Kapazität C_1 und die Leitungen des Telephons T hindurchgeführt waren.

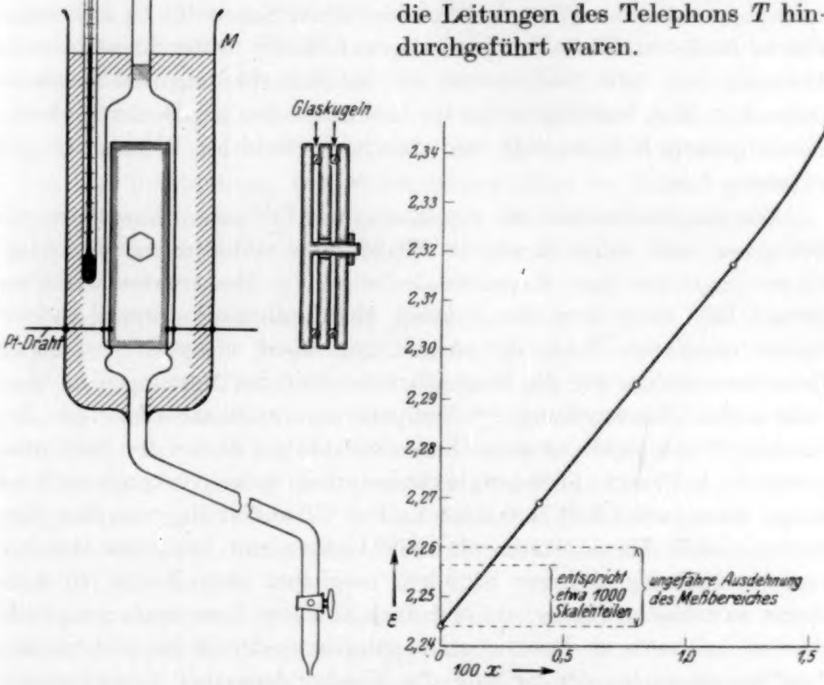


Fig. 2. Messkondensator C_2.

Fig. 3. Dielektrizitätskonstanten ε verdünnter Lösungen von C_2H_5OH in Benzol nach PHILIP als Funktion des Alkoholgehaltes in Molprozenten ($100\,x$).

Die Apparatur wurde empirisch geeicht, und zwar zunächst mit Hilfe von verdünnten Lösungen von Alkohol in Benzol, wobei die Werte von PHILIP[1]) als richtig angenommen wurden. Fig. 3 zeigt vier Werte aus der Arbeit von PHILIP, von welchen die drei ersten zusammen mit dem Punkt für reines Benzol praktisch auf einer

[1]) J. C. PHILIP, Z. physikal. Chem. 24, 18. 1927.

Geraden liegen: diese Gerade wurde von uns in dem Bereiche unterhalb des letzten von PHILIP gemessenen Lösungspunktes zur Eichung benutzt. Später wurde die Eichung durch die Messung der Molekularpolarisation von CCl_4 in Benzol nachgeprüft, die sich übereinstimmend mit den bekannten Werten von ε und d des reinen CCl_4 zu 28 ergab. Die Differenzen $\Delta\varepsilon$ betrugen bei unseren Messungen im Mittel $^1/_2$% von ε_B; in der gewählten Schaltung (die beiden Kondensatoren in Serie, wobei der Wert der veränderlichen Kapazität C_1 sich nahe seinem höchsten Wert befand) entsprach dieser Differenz etwa eine Ablesung von 1000 Teilstrichen an der Feinablesung des Kondensators C_1. Man bestätigt leicht[1]), dass unter den gegebenen Verhältnissen praktisch Linearität der Ablesung und des Wertes $\Delta\varepsilon$ gewährleistet ist.

Die Empfindlichkeit der Apparatur war für unsere Zwecke reichlich gross, man kann durch die Wahl eines verhältnismässig tiefen Schwebungstones eine Kapazitätsänderung im Messkondensator von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ noch bemerken. Diese Empfindlichkeit konnte in der bisher benutzten Form der Anordnung nicht ausgenützt werden. Besonders wichtig für die Reproduzierbarkeit der Messungen ist eine vollständige Beherrschung der Temperaturverhältnisse aller Teile der Sender. Wir konnten in dem thermokonstanten Keller des Institutes arbeiten, wo rasche Temperaturänderungen nicht vorkommen und sahen auch, was den Messkondensator C_2 anbetrifft, von der Benutzung eines Thermostaten ab. Alle Gefässe mit Lösungen standen vor der Messung mehrere Stunden, möglichst über Nacht, in dem thermokonstanten Raum, um erst nach völligem Temperaturausgleich gemessen zu werden. Doch zeigten später besondere Kontrollversuche, dass besonders bei der Füllung des Messkondensators C_2 und durch die unvermeidliche längere Anwesenheit von Personen in der Nähe des Apparates Unsicherheiten in der Temperaturdefinition des Kondensatorinhaltes von dem Betrage etwa eines 0·1 Grades auftraten.

Der Gang einer Messung bestand zuerst in der Prüfung, ob die Sender bei konstanter Füllung des Messkondensators C_2 befriedigend arbeiteten, was meistens nach 1—2 Stunden der Fall war. Der Schwebungston zeigte dann im allgemeinen einen regelmässigen und ziemlich geringfügigen Gang mit der Zeit. Dann folgten zunächst mehrere Ablesungen mit verschiedenen Portionen des reinen

---

[1]) Rechnung in der Diss. H. v. HARTEL, Techn. Hochschule Wien 1928.

Lösungsmittels, sodann die Eichung mit der Alkohollösung, worauf unter häufiger Kontrolle der Ablesung für das reine Lösungsmittel mit den eigentlichen Messungen fortgefahren wurde. Es ist natürlich nicht auszuschliessen, dass ausser dem regelmässigen — daher leicht zu eliminierenden — Gang des Nullpunktes auch gelegentlich kleinere oder grössere plötzliche Änderungen auftraten, wodurch einzelne grössere Unsicherheiten unvermeidbar zu sein scheinen. Bekannt sind die kleinen plötzlichen Änderungen der Spannung sogar bei ausgesucht guten Bleiakkumulatoren[1]). Tatsächlich bewirkt in unserer Anordnung eine geringe Veränderung des (für beide Sender gemeinsamen Heizstromes) eine bereits merkliche Änderung im Schwebungston. An der Verbesserung der Mängel wird gearbeitet.

e) Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol geschah nach Beckmann. In CCl_4 konnte wegen der Grösse der kryoskopischen Konstanten mit einem in 0.1 Grade geteilten Thermometer gearbeitet werden.

Fehlerabschätzung. Die Grössen G, g, Δs, $\Delta \varepsilon$, M, deren Bestimmung hiermit besprochen wurde, genügen zur Berechnung von P nach Gl. (1). Der Fehler von P geht in gleicher absoluter Grösse in P_0 ein und bestimmt daher die Sicherheit, mit der man einem gelösten Molekül ein festes Dipolmoment zuzuschreiben berechtigt ist. Die Einwagen G und g sind praktisch fehlerfrei, für M darf nach unseren Messungen (Tabelle 5) das einfache Molekulargewicht gesetzt werden. Der Fehler von P stammt also aus den Fehlern der beiden Differenzen Δs und $\Delta \varepsilon$. Ein Bild von dem Einfluss dieser Fehler bekommt man, wenn man den Fehler in P für den Fall ausrechnet, dass bei der Bestimmung jeder Grösse s bzw. ε eine Unbestimmtheit der Temperatur von $\pm 0{\cdot}1°$ in Kauf genommen werden muss. Partielle Differentiation von Gl. (1) ergibt:

$$\frac{\partial P}{\partial \Delta s} = -M\left(1+\frac{G}{g}\right)\frac{\varepsilon+\Delta\varepsilon-1}{\varepsilon+\Delta\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{(s+\Delta s)^2}, \qquad (3\,a)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \Delta \varepsilon} = M\left(1+\frac{G}{g}\right)\frac{3}{(s+\Delta s)}\cdot\frac{1}{(\varepsilon+\Delta\varepsilon+2)^2}. \qquad (3\,b)$$

Hieraus folgt, dass die Fehler in ε und s, den Werten für die reinen Lösungsmittel, keine Rolle spielen. Weiter können wegen der geringen Konzentration der Lösungen auf den rechten Seiten

---

[1]) Siehe z. B. R. Jaeger und A. Kussmann, Physikal. Ztschr. 28, 645. 1927.

der Gleichungen Δs bzw. $\Delta\varepsilon$ gegen s bzw. ε vernachlässigt werden. Folgende Ausdrücke n_s und n_ε sind daher jedem Lösungsmittel eigentümlich.

Lösungsmittel	s	ε	$\frac{\partial P}{\partial \Delta s}\cdot\frac{g}{M(G+g)}=n_s$	$\frac{\partial P}{\partial \Delta \varepsilon}\cdot\frac{g}{M(G+g)}=n_\varepsilon$
Benzol . . .	0·883	2·244	−0·38	0·19
p-Xylol . . .	0·863	2·228	−0·39	0·20
CCl_4	1·597	2·201	−0·11	0·11

Die Temperaturkoeffizienten von s und ε ergeben für die drei Lösungsmittel Unsicherheiten $(\delta\Delta s)^{\pm 0{\cdot}1}$ und $(\delta\Delta\varepsilon)^{\pm 0{\cdot}1}$, entsprechend einer Temperaturunsicherheit in ε und s von $\pm 0.1°$, von folgender Grösse:

Lösungsmittel	$\alpha=\frac{ds}{dT}\frac{1}{s}$	$\alpha\cdot s$	$(\delta\Delta s)^{\pm 0{\cdot}1°}$	$\beta=\frac{d\varepsilon}{dT}\frac{1}{\varepsilon}$	$\beta\cdot\varepsilon$	$(\delta\Delta\varepsilon)^{\pm 0{\cdot}1°}$
Benzol . .	$1{\cdot}18\cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}04\cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}2\cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}85\cdot 10^{-3}$ [1]	$1{\cdot}9\cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}6\cdot 10^{-4}$
p-Xylol .	$0{\cdot}99\cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}85\cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}4\cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}61\cdot 10^{-3}$ [2]	$1{\cdot}36\cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}4\cdot 10^{-4}$
CCl_4 . . .	$1{\cdot}22\cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}94\cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}8\cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}93\cdot 10^{-3}$ [2]	$1{\cdot}9\cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}6\cdot 10^{-4}$

Für Δs bedeutet diese Zahl die gesamte Unsicherheit, während bei $\Delta\varepsilon$ noch die Unsicherheit der Eichung dazukommt, welche wir vorsichtig, d. h. mit ihrem Höchstwert von 10%, veranschlagen wollen, d. h.:

$$\delta\Delta s=(\delta\Delta s)^{\pm 0{\cdot}1°};\quad \delta\Delta\varepsilon=(\delta\Delta\varepsilon)^{\pm 0{\cdot}1°}+0{\cdot}1\,\Delta\varepsilon.$$

Abschliessend erhält man also folgende Fehlergrösse δP für P:

$$\delta P=M\left(1+\frac{G}{g}\right)[-n_s\cdot\delta\Delta s+n_\varepsilon\cdot\delta\Delta\varepsilon]. \tag{3c}$$

In der Tabelle 3 wurde die Grösse des Fehlers für einzelne Messungen nach der vollständigen Formel (3c) dann berechnet, wenn Δs aus Messungen an sehr verdünnten Lösungen gewonnen wurde; konnte man dagegen Δs aus den — relativ bedeutend sichereren — Messungen an konzentrierten Lösungen ableiten, so wurde nur der Fehler $\delta\Delta\varepsilon$ in Rechnung gezogen. Man wird die dieser Berechnung zugrunde

[1]) Aus den ausgeglichenen Messungen von W. Graffunder, Ann. Phys. 70, 225. 1923. [2]) Aus der Konstanz des Lorentz-Lorenzschen Ausdrucks $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{s}$ berechnet, die bei dipolfreien Flüssigkeiten angenommen bzw. experimentell beweisbar ist. Man erhält die Beziehung: $\beta=\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{3\varepsilon}\cdot\alpha$.

gelegten Unsicherheiten etwa als durchschnittliche Bedingungen unserer Versuche ansehen können. Stärker streuende Werte kommen gelegentlich vor.

f) Die Bestimmung der DK der festen Stoffe geschah mit sehr kurzen Wellen (etwa 2·4 m) in einer Resonanzapparatur (Schaltbild siehe Fig. 4). Kreis I ist ein Kurzwellensender nach HOLLMANN[1]), für dessen Konstruktion eine Telefunkenröhre *RE* 134 benutzt wurde; L_1 war ein Drahtkreis von etwa 20 cm Durchmesser, K ein Blockkondensator von 300 cm Kapazität; die Betriebsspannung betrug 220 Volt; der Heizfaden wurde zur Verlängerung der Lebensdauer der Röhre nicht voll belastet. Kreis II ist ein Messkreis, worin

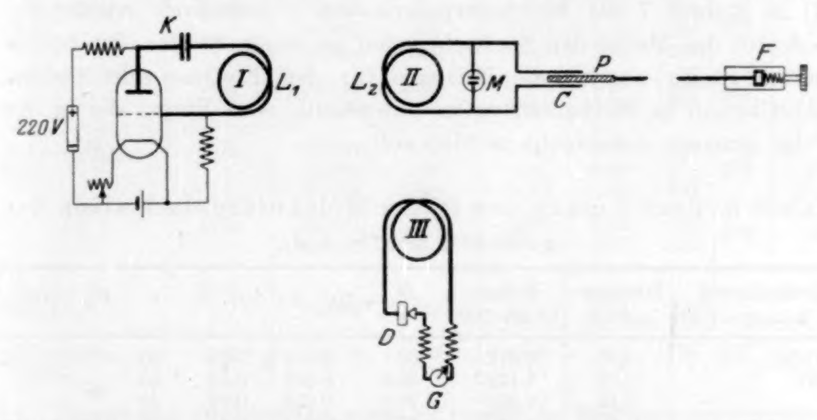


Fig. 4. Resonanzanordnung mit kurzen Wellen 2·4 m zur Messung der DK von reinen Stoffen.

die Messkapazität M — kleine Glaströge mit eingeschmolzenen Platinelektroden — parallel zu der veränderlichen Kapazität C lag. Diese bestand aus zwei etwa 2 mm dicken Messingstäbchen von 6 cm Länge, zwischen die eine Glasplatte P mittels Feintrieb F eingeschoben werden konnte. Durch passende Wahl der Selbstinduktion L_2 stellte man Sender II für den gewünschten Messbereich ein. Kreis III ist ein geschlossener Indikatorkreis mit Detektor D und Galvanometer G. Der Apparat wurde empirisch mit Flüssigkeiten bekannter DK geeicht. Die Empfindlichkeit beträgt bei Flüssigkeiten wenige Prozente in ε, bei den festen Stoffen muss die Unsicherheit etwas höher veranschlagt werden, bis etwa 10%, weil die

[1]) P. HOLLMANN, Radio-Umschau **1927**, Heft 12.

Raumerfüllung des Kondensators durch Schmelze oder Pulver nur ungenügend gewährleistet ist. Die von STARKE[1]) angegebene Mischungsmethode wurde ebenfalls gelegentlich benutzt. Für die Zwecke dieser Arbeit spielen die erwähnten Fehler keine Rolle. Es ist leicht möglich, die Empfindlichkeit der Anordnung zu erhöhen.

IV. Ergebnisse der Messungen.

a) Die Bestimmung der Molekularpolarisation P der gelösten Stoffe. In der folgenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Messungen von $\Delta\varepsilon$ und Δs der Stoffe, welche in der ersten Rubrik bezeichnet sind, zusammengestellt, woraus nach der oben gegebenen Gleichung (1) in Rubrik 7 die Molekularpolarisation P berechnet wurde; P_M bedeutet das Mittel der Beobachtungen an einem Stoffe. Die beiden letzten Stoffe wurden als Beispiele für den Einfluss schrittweiser Substitution in Methanderivaten untersucht, eine Frage, die in der Folge genauer untersucht werden soll.

Tabelle 3. Bestimmung von P, der Molekularpolarisation der gelösten Stoffe $C a_4$.

Substanzformel und Molargewicht	Lösungsmittel	Molenbruch · 100	$\frac{G}{g}$	$100 \cdot \Delta s$	$100 \cdot \Delta\varepsilon$	P	P_M	$(\delta P)_{\text{theor.}}$
1. $C(OCH_3)_4$ . . . . 136·2	C_6H_6	0·671	109	0·116	0·22	50		5·2
	C_6H_6	1·149	49·3	0·248	0·49	45	46	
	C_6H_6	1·508	38·4	0·313	0·62	45		
	C_6H_6	2·910	24·7	0·505	0·87	45		1·6
	CCl_4	1·008	111·8	− 0·749	0·48	44	46·5	3·4
		1·20	107·1	− 0·826	0·48	49		
2. $C(OC_2H_5)_4$ . . . . 192·2	C_6H_6	0·407	128	0·0288	0·32	84		9·3
	C_6H_6	1·455	27·6	0·103	1·103	72	75	
	C_6H_6	1·67	24·0	0·118	1·24	70		2·5
	CCl_4	0·851	93·5	− 1·288	0·65	73	73	4·3
3. $C(CH_2Cl)_4$ . . . . 209·9	C_6H_6	0·958	50·0	0·527	0·53	52	52	
4. $C(CH_2Br)_4$ . . . . 387·8	C_6H_6	0·233	86·6	0·660	0·15	64	62	
		0·254	79·1	0·730	0·26	59		
	CCl_4	0·127	311·5	0·156	0·13	64	63	6·2
		0·258	153·7	0·317	0·22	62		
5. $C(CH_2J)_4$ . . . . 578·8	C_6H_6	0·1524	89·0	0·705	0·26	83	83	1·7

[1]) H. STARKE, Ann. Phys. **60**, 629. 1897.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Substanzformel und Molargewicht	Lösungsmittel	Molenbruch · 100	$\frac{G}{g}$	$100 \cdot \Delta s$	$100 \cdot \Delta \varepsilon$	P	P_M	$(\delta P)_{theor.}$
6. $C(CH_2OOC\,CH_3)_4$ 304·2	C_6H_6	0·134	241	+ 0·24	0·33	250	250	15
		(0·643	51·3	+ 1·19	1·53[1]	190)		
	CCl_4	0·0509	994·5	— 0·066	0·50	239		
		0·0521	867	— 0·074	0·48	213	214	
		0·107	472·8	— 0·143	0·73	190		22
7. $C(CH_2O_3N)_4$ . . 316·1	C_6H_6	0·0554	444	0·108	0·36	144	144	37
		0·0829	296	0·163	0·57	143		
	C_8H_{10}	0·0732	495	0·076	0·32	161	161	
8. $C(COOCH_3)_4$ . . 248·2	C_6H_6	0·0742	424	0·072	0·83	221		
		0·0869	362	0·085	1·12	234	229	47
		0·0888	354	0·087	1·08	233		
	CCl_4	0·0532	1238	— 0·041	0·65	256	244	
		0·0596	1041	— 0·039	0·63	231		41
9. $C(COOC_2H_5)_4$ . . 304·2	C_6H_6	0·0564	455	0·052	0·70	259		
		0·0651	396	0·060	0·89	274	271	57
		0·0743	345	0·069	1·03	280		
	CCl_4	0·0427	1141	— 0·059	0·53	264	273	48
		0·0498	1015	— 0·054	0·67	281		
10. $C(CH_2OH)\cdot(CH_2Br)_3$	C_6H_6	0·0384	76·9	0·087	0·24	120	120	—
11. $C(CH_2OH)_2\cdot(CH_2Br)_2$ . . .	C_6H_6	0·0994	27·9	0·065	1·29	256	256	—

Bemerkung. Die letzte Spalte gibt für einzelne der Messungen den theoretisch zu erwartenden Fehler, wenn für jede Bestimmung von s bzw. ε eine Temperaturschwankung von $\pm 0{\cdot}1°$ eingeräumt wird. Die wirklichen Schwankungen der einzelnen P-Werte sind oft kleiner als $(\delta P)_{theor.}$; es sind also offenbar in diesen Fällen die Messungsbedingungen besser gewesen. An den ersten Beispielen ist gezeigt, wie $(\delta P)_{theor.}$ mit fallendem $\frac{G}{g}$ (d. h. steigendem x) rasch abnimmt. Wir schreiben die Abweichungen der Werte der verdünntesten Lösungen dieser Konzentrationsabhängigkeit von δP zu und fassen den gelegentlich vorhandenen Gang von P mit x nicht als reell auf, was uns zur Bildung des Mittelwertes P_M berechtigt. Die Nachprüfung dieser Verhältnisse ist im Gange.

b) Die folgende Tabelle 4 enthält die Ergebnisse über ε_{fest} und $\varepsilon_{fl.}$, sowie der zugehörigen Dichten, woraus P_{fest} und $P_{fl.}$ errechnet werden. Wesentlich ist die Grösse der Differenz: $P_0 = P_{gel.} - P_{fest}$, welche bei den Stoffen 1., 2., 6., 7., 8., 9. die Grösse der Unsicher-

[1]) Dieser Wert liegt ausserhalb des Messbereichs der Feineinstellung und kann daher nur eine geringere Sicherheit beanspruchen.

Tabelle 4. Übersicht über P_{fest} und $P_{fl.}$ der Stoffe Ca_4, sowie über die Orientierungspolarisation P_0.

Stoff	Zustand	ε	s	P_e	P	$P_0 = P - P_{fest}$	d. h. Dipolmoment
1. $C(OCH_3)_4$	fest	2·5	1·16	32	38	—	—
	flüssig	2·4	1·023	32	42	4	vorhanden
	gelöst	—	—	32	46	8	„
2. $C(OC_2H_5)_4$	fest	2·4	0·99	51	61	—	—
	flüssig	2·5	0·917	51	70	9	vorhanden
	gelöst	—	—	51	75	14	„
3. $C(CH_2Cl)_4$	fest	2·4	1·33	46	50	—	—
	gelöst	—	—	46	52	(2)	±0
4. $C(CH_2Br)_4$	fest	3·0	2·59	58	60	—	—
	gelöst	—	—	58	62	(2)	±0
5. $O(CH_2J)_4$	fest	—	—	80	—	—	—
	gelöst	—	—	80	80	$(P - P_e = 3)$	±0
6. $C(CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_3)_4$	fest	2·9	1·23	67	96	—	—
	flüssig	—	—	67	—	—	—
	gelöst	—	—	67	250	154	vorhanden
7. $C(CH_2ONO_2)_4$	gelöst	—	—	57	144	$(P - P_e = 87)$	wahrscheinlich[1]
8. $C(COOCH_3)_4$	fest	2·5	1·34	50	62	—	—
	gelöst	—	—	50	229	167	vorhanden
9. $C(COOC_2H_5)_4$	fest	2·35	1·13	68	84	—	—
	flüssig	7·8	1·09	68	193	125	vorhanden
	gelöst	—	—	68	271	187	„

heit $\delta P = \delta P_0$, zum Teil beträchtlich, übersteigt. Man hat also bei diesen Molekülen polare Symmetrie anzunehmen. Die Moleküle 3., 4. und 5. sind dagegen als dipolfrei anzusehen[2]), da Beträge von der Grösse 2 innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methode fallen. Die Ergebnisse über $P_{fl.}$, welche mehr qualitatives Interesse haben, passen widerspruchsfrei zu den Ergebnissen der Messungen an Lö-

[1]) Es fehlt bei diesem Stoffe die Grösse P_{fest}, und ausserdem sind gerade hier die Fehler δP verhältnismässig beträchtlich. [2]) Nach Abschluss der hier mitgeteilten Messungen erschien eine Notiz von J. W. Williams (Physikal. Ztschr. **29**, 271. 1928), worin für $C(CH_2Br)_4$ das gleiche Ergebnis ohne nähere Angaben mitgeteilt wird.

sungen. Beide Ester der (hypothetischen) Säure $C(OH)_4$ zeigen merkliche Differenzen $P_{\text{fl.}} - P_{\text{fest}}$, beim Tetramethancarbonsäureäthylester ist diese Differenz sehr gross. Auch der kürzlich von Bincer neu dargestellte Tetrabuttersäureester des Pentaerythrit zeigt nach neuen Messungen einen grossen Überschuss $P_{\text{fl.}} - P_{\text{fest}}$.

c) In Tabelle 5 sind noch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen zusammengefasst, die in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen normales Molekulargewicht ergeben haben.

Tabelle 5. Molekulargewichte der Stoffe Ca_4 in Lösung.

Stoff	Lösungsmittel	$G:g$	Δt	Korr. in Proz.	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{theor.}}$
$C(OCH_3)_4$	Benzol	49·2	0·76	0·2	137	136
	CCl_4	40·5	5·6	—	131	136
	Benzol	62·5	0·20	0·2	402	388
$C(CH_2O_2CCH_3)_4$	„	29·8	0·54	0·2	320	304
$C(CH_2ONO_2)_4$	„	295	0·06	—	292	316
$C(COOCH_3)_4$	„	16·7	1·22	0·3	254	248
$C(COOC_2H_5)_4$	„	22·9	0·31	0·3	294	304

Hier bedeuten: G die Menge des Lösungsmittels, g die Menge des gelösten Stoffes, Δt die beobachtete Erniedrigung, Korr. die Korrektur wegen Unterkühlung. Für die molekulare Erniedrigung von CCl_4 wurde der Wert von Beckmann[1]) 29.8 benutzt.

V.

Bemerkenswert ist das Verhältnis unserer Messungen zu den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen derselben Stoffe im festen Zustand. Leider ist nur in wenigen Fällen ein Vergleich möglich, nämlich in den beiden Fällen des Azetates und des Nitrates des Pentaerythrit. Über den Kristallbau dieser Stoffe liegt eine ausführliche Untersuchung von Gerstäcker, Möller und Reis[2]) vor, deren Ergebnis, was das Acetat betrifft, in einer Mitteilung von Knaggs[3]) richtiggestellt wird. Die Moleküle beider Stoffe im Kristall besitzen hiernach kein festes Dipolmoment. Hält man an unserem entgegengesetzten Ergebnis für die gelösten Moleküle fest, so muss die Auflösung in diesen Fällen von Änderungen in der Konfiguration

[1]) E. Beckmann, Z. anorgan. Chem. **67**, 47. 1910. [2]) A. Gerstäcker, H. Möller und A. Reis, Z. Kristallogr. **66**, 355. 1928. [3]) J. E. Knaggs, Nature **121**, 616. 1928.

begleitet sein, welche dem Molekül eine polare Symmetrie verleihen. Dieser Befund hat Bedeutung für die Theorie der Schmelz- und Lösungswärme, sowie für die Theorie der polymorphen Umwandlungen. Man wird in allen Fällen, wo eine heterogene Umwandlung eintritt, die Möglichkeit einer merkbaren Änderung in der Molekülkonfiguration im Auge behalten müssen. Die hieraus folgenden Einzelheiten sollen hier nicht besprochen werden, besonders nachdem noch die Vermehrung beweiskräftigen Materials sowohl für die festen Stoffe als auch für die Moleküle in den amorphen Zuständen nötig ist.

Angesichts dieses Befundes erhebt sich mit besonderem Gewicht die Frage, ob die benutzte Methode hinreichend sichere Ergebnisse liefert, was die Aussage über das Vorhandensein eines festen Diplomomentes anbetrifft.

Für die benutzte Methodik spricht ganz allgemein zunächst der Umstand, dass sie für die Lösung verschiedener konstitutionschemischer Fragen in den Händen verschiedener Beobachter vernünftige Ergebnisse geliefert hat. Besonders muss man sich daran erinnern, dass sowohl Williams als auch wir gefunden haben, dass die Ergebnisse für einen bestimmten Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln qualitativ gleich ausfielen, ja sogar quantitativ eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung zeigten. Im einzelnen ist zu sagen, dass nach Gleichung (2) P_{fest} alle Beiträge zu P umfasst, welche durch Anregung von inneren Schwingungen im Molekül erzeugt werden. Die Refraktion von Elektronenschwingungen ist — mit der von uns hier interessierenden Sicherheit — von Temperatur und Aggregatzustand als praktisch unabhängig bekannt; die Refraktion im Ultraroten ist — auch seit der früheren Erörterung dieses empfindlichen Mangels[1]) — wenig bearbeitet worden, theoretische Überlegungen sprechen wohl für unsere Annahme, dass auch dieser Refraktionsanteil von Temperatur und Zustandsform wenig abhängt. Die tatsächliche Klärung wird auf unsere Bitte hin durch Messungen von Frl. Dr. Laski für einige in dieser Arbeit genannten Stoffe durchgeführt werden. Diese Klärung erscheint um so notwendiger, als man von vornherein nicht weiss, welchen quantitativen Effekt auf die ultrarote Schwingungsrefraktion die Änderungen in der Molekülkonfiguration ausüben, welche nach den Befunden am Acetat und am Nitrat des Pentaerythrit beim Übergang der Moleküle vom festen in den gelösten

[1]) L. Ebert, Z. physikal. Chem. **113**, 6f. 1924.

Zustand vorkommen können. Dass ein sehr grosser Effekt, der den ganzen Betrag der Differenz $P - P_{\text{fest}}$ z. B. bei den Estern der Tetramethancarbonsäure ausmachen könnte, aus derartigen Änderungen erklärt werden könnte, erscheint nach unseren bisherigen Kenntnissen allerdings als ausgeschlossen. Um in diesem Punkte einstweilen die nötige Vorsicht zu wahren, möchten wir also Gewicht darauf legen, nur eine verhältnismässig grosse Differenz $P - P_{\text{fest}}$ schon heute als sicheres Anzeichen eines festen Dipolmomentes anzusehen, während wir bei kleineren Differenzen, z. B. bei den Estern der Orthokohlensäure, das Ergebnis anderer unabhängiger Methoden für eine endgültige Aussage als wünschenswert ansehen möchten. Wir haben Herrn Dr. H. A. Stuart in Königsberg gebeten an dem von Hartel zuerst dargestellten Ester $C(OCH_3)_4$ Messungen der DK des Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur zu machen, um bei diesem einfachen Molekül eine sichere Entscheidung herbeizuführen.

Steht man auf dem Standpunkt, dass die Differenz $P - P_{\text{fest}}$ praktisch ausschliesslich auf Orientierungseffekte der Moleküle zurückgeht, welche aus den mechanischen Eigentümlichkeiten liquider Zustände zu verstehen sind, so kann man leicht zeigen, dass nur die Orientierung fester Dipole für einen Beitrag merklicher Grösse zu P verantwortlich gemacht werden kann. Grundsätzlich erfolgt eine Orientierung eines Teilchens im homogenen elektrischen Felde auch unter zwei anderen Bedingungen, welche bei chemischen Molekülen sehr oft erfüllt sein dürften: a) wenn das Teilchen seiner Gestalt nach nicht isotrop ist. z. B. durch ein Ellipsoid dargestellt werden kann, b) wenn das Teilchen optisch bzw. dielektrisch anisotrop ist. Beide Effekte rufen einen Beitrag zu P hervor, der dem Quadrate der angelegten Spannung proportional ist und der bei den Versuchsbedingungen, welche wir und alle anderen Experimentatoren eingehalten haben, so klein ist, dass er weit unter die Fehlergrenzen der Methodik fällt. Für den zuerst genannten Effekt ergibt die von Bikermann[1]) ausgearbeitete Theorie bei einem Molekül, das eine DK ∞ besitzt und in Benzol gelöst ist und das als verlängertes Rotationsellipsoid ein Achsenverhältnis 1 : 10 zeigt, das weiter ein Volumen von $27 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3$ besitzt, ein Verhältnis der Orientierungspolarisation zur Gesamtpolarisation $P_0 : P = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-10} \cdot V^2 : 1$

[1]) J. J. Bikermann, Physikal. Ztschr. **27**, 770. 1926.

(V bedeutet Volt/cm). Die Theorie von LANGEVIN[1]) ergibt für ein dielektrisch anisotropes Molekül gleicher Grösse, dessen beide Hauptdielektrizitätskonstanten sich wie 1 : 10 verhalten, das Verhältnis

$$P_0 : P = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-14} \cdot V^2 : 1.$$

Eine endgültige Klarstellung aller heute noch ungelösten Fragen setzt in erster Linie eine viel vollständigere Kenntnis des Verhaltens chemischer Moleküle gegenüber den Wellenlängen zwischen 100 μ und 100 cm voraus, als wir sie jetzt besitzen. Leider beziehen sich die interessanten Messungen von POTAPENKO[2]) ausschliesslich auf reine Flüssigkeiten, d. h. auf Systeme, für welche die DEBYEsche Dipoltheorie in ihrer einfachen Form nicht angewendet werden darf. Diese Messungen stellen daher kein geeignetes Material zur Prüfung dieser Theorie dar.

Wenn man also auch von verschiedenen Seiten her eine bessere Begründung der jetzt üblichen Methodik erwarten muss, die einige Änderungen in der Auffassung der bisher erzielten Ergebnisse mit sich bringen kann, so lassen doch die unbezweifelbaren Erfolge der von DEBYE angebahnten Analyse der Molekularpolarisation es als äusserst wahrscheinlich erscheinen, dass diese Änderungen nicht wesentlicher, sondern nur quantitativer Natur sein werden. In diesem Sinne ist auch die Deutung unserer Messungen als wohl endgültige Feststellung zu betrachten, dass der Bau der Moleküle $C\alpha_4$ eine grössere Mannigfaltigkeit zeigt, als es die Modelle der klassischen Stereochemie voraussehen liessen, dass insbesondere Formen vorkommen, welche ein festes Dipolmoment besitzen und welche daher, wenn man an der Gleichberechtigung der vier Gruppen α festhält, nach WEISSENBERG die Symmetrie einer Pyramide besitzen müssen.

Für die Gewährung von Mitteln haben wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken.

---

[1]) P. LANGEVIN, Le Radium 9, 249. 1910. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1912, S. 589. Die Formeln sind leicht zugänglich bei W. VOIGT, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. 1, 334. Leipzig 1918. [2]) Siehe den Bericht von W. ROMANOFF, Handb. d. Physik 15, 520, Kap. VI. Berlin 1927.

Molekulare Lichtzerstreuung, Dielektrizitätskonstanten und Dispersion einiger organischer Verbindungen.

Von

Werner Lautsch.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 28.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Grad der optischen Anisotropie von 15 organischen Substanzen durch Analyse des von den Molekülen der reinen Flüssigkeiten abgebeugten Tyndall-Lichts untersucht. An 9 dieser Substanzen wird der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten ebenfalls der Flüssigkeiten gemessen und mit Hilfe der Dispersion im sichtbaren Gebiet der ultraviolette und ultrarote Beitrag der Eigenfrequenz der Moleküle berechnet.

Zweck und Einteilung der Arbeit.

Der Depolarisationsgrad[1]) des von den Molekeln einer reinen Flüssigkeit abgebeugten Tyndall-Lichts gibt ein Mass für die Abweichung der Molekülform von der ,,Kugelgestalt". In der vorliegenden Arbeit sind 15 aromatische und aliphatische Verbindungen untersucht worden, deren Moleküle eingebaute Benzolkerne oder längere normale C-Ketten enthielten, um festzustellen, ob solche Substanzen entsprechend ihrem chemischen Bau zu grösserer Anisotropie neigen. Wenn man aber aus der Depolarisation auf die Symmetrie der Einzelmolekel schliessen will, so ist hierbei Voraussetzung, dass die betreffende Flüssigkeit keine Assoziation zeigt, wozu besonders Substanzen mit Dipolcharakter neigen. Dieser kann, wie zuerst Debye[2]) gezeigt hat, aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten erschlossen werden. Entsprechende Messungen wurden an neun Substanzen gemacht. Die Dielektrizitätskonstante wurde in Beziehung gebracht zur Dispersion im sichtbaren Gebiet[3]).

Depolarisation.

Der Depolarisationsgrad Δ[4]) des abgebeugten Lichtes ist definiert durch das Verhältnis der Intensitäten des horizontal und vertikal schwingenden Lichtes, und zwar gelten die von Gans (loc. cit.) ab-

[1]) R. Gans, Z. Physik 17, 384. 1923. [2]) P. Debye, Physikal. Ztschr. 13, 97. 1912. [3]) Siehe H. Isnardi und R. Gans, Physikal. Ztschr. 22, 230. 1921.

[4]) Mitunter wird die Grösse $\Theta = \frac{\Delta}{1-\Delta}$ als Depolarisationsgrad definiert.

geleiteten Formeln ohne Korrektion nur in einer Richtung senkrecht zum primären Strahl, d. h. für streng paralleles Licht. Nur dann ergibt sich bei kugelförmigen Teilchen der Depolarisationsgrad Null, d. h. der elektrische Vektor des Tyndall-Lichts schwingt vertikal. Das primäre Lichtbündel muss also möglichst parallel sein, ein Umstand, der mitunter nicht genügend beachtet wird. Die Analyse des Tyndall-Lichts erfolgte mittels eines Halbschattenapparates, dem sogenannten Himmelsphotometer nach MARTENS. Dieses besteht aus einem Wollastonprisma, welches das Licht in zwei aufeinander senkrecht stehende Komponenten zerlegt, mit davor geschaltetem drehbarem Nicol. Hat man auf Verschwinden der Halbschattengrenze eingestellt, so gilt die Beziehung

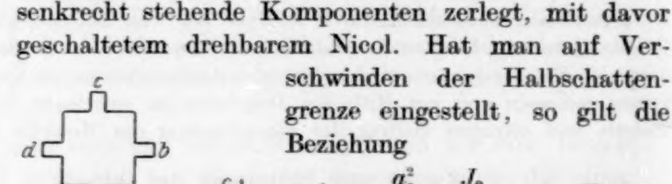


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

$$\mathrm{tg}^2\varphi = \frac{a_2^2}{a_1^2} = \frac{J_2}{J_1} = \Delta \quad \text{(Fig. 1)},$$

wenn a_2 und a_1 die Amplituden des horizontal und vertikal schwingenden Lichtvektors und J_2 und J_1 die entsprechenden Intensitäten bedeuten. Der Ballon mit der zu untersuchenden Flüssigkeit befand sich in einem elektrisch heizbaren geschwärzten Metallkasten von der bei GANS[1]) beschriebenen Form. Fig. 2 zeigt den Aufriss des Kastens.

a bis *d* sind vier Ansatzrohre, von denen *a*, *b*, *d* aufgekittete Glasfenster tragen. Bei *b* tritt das Lichtbündel ein, bei *d* wieder aus; *a* dient zur Beobachtung, während *c* als schwarzer Hintergrund dient, und durch eine schräge Metallplatte abgeschlossen ist, wie es Fig. 3 von der Seite zeigt. Um trotz der Kugelform des Ballons paralleles Licht zu haben, wurde der Kasten mit einem Flüssigkeitsgemisch von gleichem mittleren Brechungsindex wie die Flüssigkeit im Ballon gefüllt. Zur Herstellung dieser Gemische wurden je zwei der folgenden Stoffe verwandt: Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Petroleum, Benzol, Naphthalin, Monobromnaphthalin. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die bei einer Klemmspannung von 55 Volt Gleichstrom mit 5 Amp. betrieben wurde. Das Licht wurde durch einen Kondensor konvergent und durch ein Objektiv von 18 cm Brennweite parallel gemacht. Infolge der endlichen Ausdehnung des Bogenlampenkraters ist die Parallelität zwar nicht exakt, doch ergab die

[1]) R. GANS, Z. Physik 17, 384. 1923. 30, 231. 1924.

Eichung der Apparatur mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff übereinstimmende Werte mit denen anderer Autoren[1]), wobei zu bemerken ist, dass ein Fehler in der Justierung eher zu hohe als zu niedrige Resultate für Δ geliefert hätte, was nicht der Fall war. Wichtig war vor allem eine gute Reinigung der zu untersuchenden Substanzen, wobei es weniger auf höchste chemische Reinheit als auf Staubfreiheit ankam. Denn chemisch ähnlich gebaute Körper unterscheiden sich in der Depolarisation meist nur wenig voneinander, während geringe Staubmengen das Resultat erheblich fälschen können, da die Intensität des von den Teilchen abgebeugten Lichts mit der sechsten Potenz des Teilchenradius wächst. Die Reinigung der Substanzen von Staub geschah durch Destillation (Fig. 4).

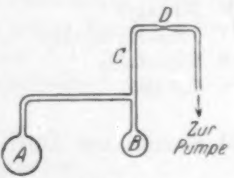


Fig. 4.

A wurde mit Substanz gefüllt, nach Bedarf im Wasser- oder Ölbade erwärmt und unter Evakuieren (etwa 1 mm Quecksilber) möglichst langsam nach *B* destilliert. Mit dem Destillat wurde *B* ausgespült und durch Neigen des Gefässes die Substanz nach *A* zurückgebracht. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation wurde *B* endgültig voll destilliert und bei *D* abgeschmolzen. Bei einigen leichter flüchtigen Substanzen befand sich an *C* ein kleiner Rückflusskühler. Trotz sorgfältiger Reinigung von *B* waren bei mehreren Stoffen, die erst über 135° übergingen[2]), einige szintillierende Teilchen nicht zu entfernen, doch liess sich an Laurinsäureäthylester, bei dem vollständige Reinigung möglich war, feststellen, dass diese wenigen Teilchen auf die Depolarisation keinen messbaren Einfluss hatten. Um etwaiges Fluorescenzlicht zu vermeiden, wurden in den Primär- oder Sekundärstrahlengang Farbfilter eingeschaltet — primär zur Absorption der erregenden kurzwelligen, sekundär der erregten längerwelligen Strahlung — und nur, wenn dadurch der Ablesewinkel φ nicht merklich beeinflusst wurde, wegen der viel höheren Intensität im weissen Licht gemessen. Δ wurde aus dem Mittelwert von mindestens 15 Winkelablesungen berechnet. Über die Herkunft der einzelnen Substanzen finden sich Angaben weiter unten. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Resultate.

---

[1]) R. Gans, l. c. Krishnan, Philos. Mag. **50**, 697. 1925. Cabannes und Granier, C. r. Nr. 14. 1926. [2]) Stearin- und Palmitinsäure mit ihren Estern, sowie Benzophenon, *p*-Methoxybenzophenon und Triphenylmethan.

Tabelle 1.

Substanz	Farbfilter	$\Delta = \mathrm{tg}^2 \varphi$	$\Theta = \frac{\Delta}{1-\Delta}$	t°
1. Acetophenon	—	0·683	2·16	18
2. Benzophenon	—	0·619	1·63	18
	—	0·608	1·50	45
3. p-Methoxybenzophenon	—	0·743	2·89	17
4. Propenylbenzol	—	0·713	2·48	18
	grün prim.	0·68	2·1	
5. Diphenyl	—	0·685	2·16	75
6. Dibenzyl	—	0·618	1·62	60
7. Triphenylmethan	—	0·498	0·993	95
8. Naphthalin	—	0·689	2·22	85
9. Dekalin	—	0·186	0·228	20
	grün prim.	0·176	0·214	
10. Stearinsaures Äthyl	—	0·306	0·441	40
	grün prim.	0·220	0·282	
11. Palmitinsaures Äthyl	„	0·260	0·352	30
12. Laurinsaures Äthyl	„	0·278	0·385	20
13. Ölsaures Äthyl	„	0·42	0·72	20
14. Stearinsäure	—	0·428	0·749	70
	grün prim.	0·311	0·452	
15. Palmitinsäure	—	0·410	0·695	65
	grün prim.	0·294	0·417	

1. Acetophenon, bezogen von Kahlbaum. Reinigung erfolgte durch Destillation im vorher zugeschmolzenen evakuierten Gefäss bei 80 bis 85°. BANERJEE[1]) findet $\Delta = 0{\cdot}70$.

2. Benzophenon wurde nach der Synthese von FRIEDEL-CRAFTS hergestellt und hatte einen Schmp. von 46·5°. Es liess sich im Vakuum bis auf Zimmertemperatur unterkühlen, d. h. unter den Gefrierpunkt der metastabilen Modifikation. Die endgültige Reinigung erfolgte bei einer Badtemperatur von 115 bis 120°.

3 und 4. *p*-Methoxybenzophenon F. 62° und Propenylbenzol wurden mir leihweise aus dem hiesigen Chemischen Institut überlassen. Ersteres liess sich gleichfalls im Vakuum stark unterkühlen. Seine Reinigung erfolgte bei einer Badtemperatur von 140°, die des letzteren bei 30°.

5. Diphenyl wurde durch Leiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr[2]) dargestellt. F. 70·5°. Reinigung bei 90 bis 95°.

6. Dibenzyl. Darstellung aus Benzylchlorid und Natrium[3]). F. 52°. Reinigung bei 95°.

7. Triphenylmethan wurde von Kahlbaum bezogen. F. 91°.

8. Naphthalin D.A.B. 6. Destillation im zugeschmolzenen Gefäss bei 90°. F. 80°.

---

[1]) BANERJEE, Indian J. Phys. **2**, Part 1, 57. 1927. [2]) HOUBEN-WEYL, Arbeitsmethoden. 1. Aufl., **2**, 593. [3]) COMEY, Ber. **23**, 1115.

9. Dekalin wurde durch Fraktionieren eines technischen Produkts erhalten, wobei der Hauptanteil unter gewöhnlichem Druck bei 186 bis 187° überging, während HÜCKEL[1]) für reines trans-Dekalin Kp. 185° fand. Das von mir untersuchte Produkt wich in Dichte und Brechungsindex von dem HÜCKELschen Präparate ab. Reinigung bei 40 bis 45°.

10 und 11. Stearinsäure- und Palmitinsäureäthylester wurden aus den von Kahlbaum bezogenen Säuren hergestellt. F. 33·8° bzw. 23·1°. Reinigung bei 170°.

12. Laurinsäureäthylester wurde von Kahlbaum bezogen. Reinigung durch Destillation im Wasserbad.

13. Ölsaures Äthyl wurde aus Ölsäure hergestellt und enthielt geringe Mengen der freien Säure. Im weissen Licht erschienen die beiden Gesichtsfeldhälften des Photometers verschieden gefärbt, was sich als molekularer Dichroismus deuten lässt, während ein in den primären Strahlengang geschaltetes grünes Farbfilter die Intensität so stark herabsetzte, dass die Ablesung von φ um $\pm 1°$ unsicher wurde.

14 und 15. Stearin- und Palmitinsäure wurden von Kahlbaum bezogen und bei etwa 160° destilliert. F. 68 bzw. 60°.

Dielektrizitätskonstante und Dispersion.

Um über das Vorhandensein permanenter elektrischer Momente in den Molekeln der untersuchten Substanzen, und damit über die Wahrscheinlichkeit einer Assoziation, etwas aussagen zu können, wurde bei einigen von ihnen der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten (DK) untersucht. Nimmt man in einem Molekül nur quasielastisch gebundene Elektronen an, so muss der Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = b \qquad (1)$$

eine von der Temperatur unabhängige Konstante sein, wobei ε die DK und d die Dichte bedeutet. Die häufige Inkonstanz obigen Ausdrucks erklärt DEBYE (loc. cit.) durch das Vorhandensein von Dipolen, wodurch bei Anlegen eines Feldes die Moleküle bestrebt sein werden, durch Drehung Lagen möglichst geringer potentieller Energie einzunehmen. Die Beziehung von DEBYE lautet

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d} = a + bT. \qquad (2)$$

Die linke Seite in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur stellt danach eine gerade Linie dar. b entspricht der Konstante in der Gleichung (1) von CLAUSIUS-MOSOTTI, a ist ein Mass für das Dipolmoment, und zwar gilt für jedes Molekül

$$\mu^2 = aG \frac{9k}{4\pi N_0}. \qquad (3)$$

[1]) HÜCKEL, Ber. 58, 1449.

μ ist das Dipolmoment, G das Molekulargewicht, N_0 die Avogadrosche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante. Die Theorie für Flüssigkeiten wurde von Gans[1]) unter Berücksichtigung des molekularen Feldes vervollständigt. Beide Theorien gelten nur bei fehlender Assoziation. Der Begriff „Assoziation" ist dabei weiter gefasst, als es im chemischen Sinne üblich ist. Von dem Auftreten van der Waalsscher Kräfte angefangen bis zur Zusammenlagerung von Molekülen zu definierten Verbindungen bestehen Übergänge, die man alle unter dem Namen „Assoziation" zusammenfassen kann. Besonders Dipole werden sich mit den ungleichnamigen Enden leicht zusammenlagern oder mindestens in kleinen gegenseitigen Abständen länger verweilen als in grossen.

Den Beitrag C der Elektronenschwingungen zur elektrischen Polarisation kann man aus der Dispersion im sichtbaren Gebiet berechnen aus der Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d} = \frac{C}{1-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}, \tag{4}$$

wobei λ_0 die ultraviolette Eigenschwingung ist. Unter der Voraussetzung, dass nur eine einzige im Molekül vorhanden ist, lässt sich C aus den Brechungsindices für zwei verschiedene Wellenlängen berechnen. C entspricht der Konstante in der Clausius-Mosottischen bzw. der Grösse b der Debyeschen Formel, falls kein Ultrarotbeitrag vorhanden ist.

Die Messung der DK geschah mittels ungedämpfter Schwingungen. Die Schaltung ist aus Fig. 5 ersichtlich. Es bedeuten AB Anodenbatterie (20 Volt), Am Milliamperemeter, Bl Blockkondensatoren, E Erde, R Doppelgitterröhre (Telefunken RE 072), G Gitter, RG Raumladegitter, A Ausschalter, HB Heizbatterie (2 Volt), W Widerstand, S Silitstab von 2 Megohm, L_1 Selbstinduktionsspulen (Honigwabenspulen mit 75 Windungen), L_2 Koppelungsspulen mit zwei Windungen, D Detektor, V Verstärker, T Telefon, MK Messkondensator, VK Versuchskondensator, U Umschalter. I und II sind zwei interferierende Schwingungskreise; II (nicht gezeichnet) ist ebenso gebaut wie I, nur mit dem Unterschiede, dass der Versuchskondensator fehlt und an Stelle des Messkondensators sich ein Drehkondensator mit Feineinstellung befindet. I und II sind durch L_2 lose gekoppelt, so

---

[1]) R. Gans, Ann. Phys. **64**, 481. 1921.

dass bei Überlagerung der Schwingungen nach Gleichrichtung ein Differenzton im Telefon hörbar wird. Der Sender *I* war mit einem geerdeten Blechmantel umgeben. Auch der Mess- und Versuchskon-

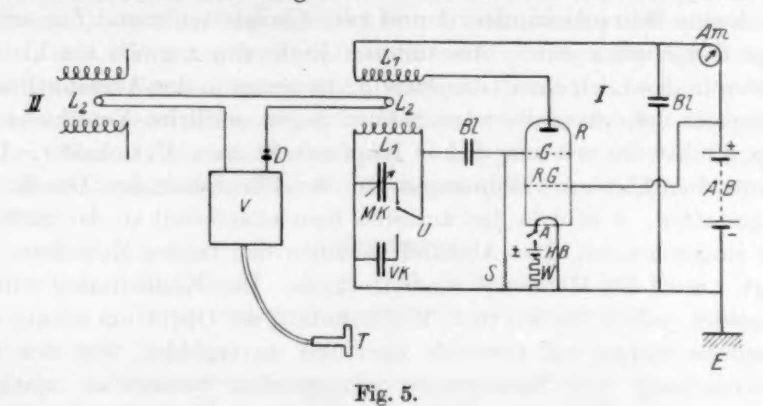


Fig. 5.

densator, die sich ausserhalb der den ganzen Sender umgebenden Schutzhülle befanden, waren so gebaut, dass der geerdete Teil gleichzeitig als elektrostatischer Schutz für den ganzen Kondensator diente. Bei der Messung wurde der Versuchskondensator *VK* mittels des Umschalters *U* durch den geeichten Messkondensator substituiert. Dabei wurde immer von derselben Seite her auf Verschwinden des Schwebungstones eingestellt. Zur Messung diente ein Zylinderkondensator nach GERDIEN. Seine Messgenauigkeit betrug 0·6 cm, was bei einer DK von 2 etwa 0·5 % entsprach[1]).

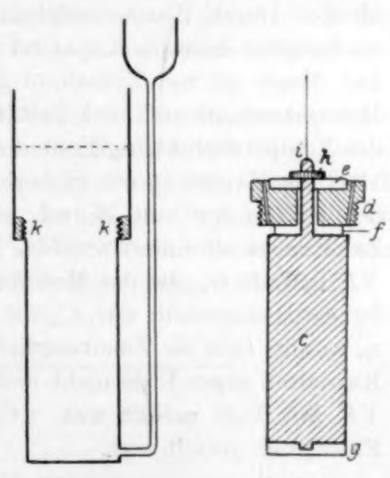


Fig. 6a. Fig. 6b.

Den zerlegten Flüssigkeitskondensator *VK* zeigt Fig. 6. Zweck dieser Konstruktion war, einen Kondensator herzustellen, der bei Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen genügende Kapazität zeigte und sich zur Reinigung leicht auseinandernehmen liess. Fig. 6a zeigt den äusseren geerdeten Teil. Es ist ein Hohlzylinder aus Messing; seitlich

[1]) Dies ist auch die Relativgenauigkeit der Messung.

befindet sich ein Ansatzrohr zum Einfüllen der Flüssigkeit. Den inneren Teil zeigt Fig. 6b. c ist ein oben und unten geschlossener Messingzylinder, der isoliert durch den Konus d hindurchgeführt und durch eine Schraubenmutter h und zwei Glasplatten e und f in seiner Lage festgehalten wird. Am unteren Ende von c greift ein kleiner Zapfen in das Loch einer Glasplatte g, die genau in den Aussenzylinder eingepasst ist, ebenfalls zum Schutz gegen seitliche Verschiebung. Von i führt ein 0·1 mm dicker Kupferdraht zum Umschalter. Der Konus d enthält zwei Bohrungen, um der Flüssigkeit den Durchtritt zu gestatten. d wird in den äusseren Kondensatorteil an der Stelle k fest eingeschraubt. Der Abstand zwischen den beiden Zylindern beträgt 1 mm, die Höhe des inneren 12 cm. Der Kondensator wurde vergoldet, jedoch blieben trotz Wiederholung der Operation schwer zugängliche Stellen wie Gewinde zum Teil unvergoldet, was sich bei Untersuchung von Stearinsäure unangenehm bemerkbar machte. Nach dem Zusammensetzen wurde stets die Leerkapazität des Kondensators, natürlich einschliesslich der kleinen durch die Zuleitungen bedingten Korrektion, gemessen und dann die Substanz eingefüllt bis zu einer in der Höhe der in Fig. 6a punktierten Linie angebrachten Marke. Durch Wärmeausdehnung hervorgerufene Niveauänderungen veränderten dann die Kapazität nicht mehr merklich. Als Temperaturbad diente ein mit Zylinderöl gefülltes Dewargefäss, in dem sich ein Heizwiderstand und zwei Turbinenrührer befanden. Bei Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des leeren VK zeigte sich, dass nur bis 155° die Kapazität mit Sicherheit reproduzierbar war. Die Eichung des VK erfolgte mit Benzol, wobei gleichzeitig die Kapazitäten der Zuleitungen eliminiert wurden. Nennt man nämlich die Kapazität des VK in Luft C_1, die des Messkondensators, wenn auf gleichen Schwebungston eingestellt war, C_2, die Kapazitäten ihrer Zuleitungen c_1 bzw. c_2, so gilt, falls die Zuleitungen durch Einbringen der Flüssigkeit ihre Kapazität gegen Erde nicht merklich ändern, $C_1 + c_1 = C_2 + c_2$, wenn VK mit Luft gefüllt war, $\varepsilon C_1 + c_1 = C_2 + \Delta C_2 + c_2$, wenn VK mit Flüssigkeit gefüllt war.

Daraus ergibt sich $C_1 = \frac{\Delta C_2}{\varepsilon - 1}$, wobei ΔC_2 die Kapazitätsänderung des Messkondensators ist, die dazu dient, nach Einfüllen der Eichsubstanz in den VK den ursprünglichen Ton wiederherzustellen. Zu beachten ist, dass die Kapazität der Zuleitungen bei Füllung des VK mit Dielektricis, deren DK stark von der der Eichflüssigkeit (Benzol)

abweichen, sicher nicht als konstant angesehen werden darf. Da aber die höchste gemessene DK 3·4, die des Benzols 2·3 betrug und C_1 in Luft gleich 50 cm war, so kann der durch die Veränderung der Zuleitungskapazitäten bedingte Fehler nur sehr klein gewesen sein.

Zur Auswertung der Resultate bedurfte es ausserdem der Kenntnis der Dichten der untersuchten Substanzen. Soweit diese in dem fraglichen Temperaturbereich nicht bekannt waren, wurden sie mittels eines Dilatometers aus Jenaer Glas 59 III gemessen, dessen Capillare so dimensioniert war, dass die Messgenauigkeit $\pm 0{\cdot}5\,^0/_{00}$ betrug.

Messungen.

Tabelle 2. Diphenyl (Molgew. $G = 154{\cdot}1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$
75	2·53	0·991	0·341
108	2·48	0·963	0·343
132	2·43	0·943	0·342
155	2·39	0·925	0·342

Molekularpolarisation $P = 52{\cdot}7$. Mittel $b = 0{\cdot}342$

In dem Intervall zwischen 75 und 155° ist die Clausius-Mosottische Beziehung merklich erfüllt. Die Dichten entstammen einer Messreihe von Bolle und Guy[1]).

Die Konstante C der Formel (4) ist nach Dispersionsmessungen von Perkin[2]) berechnet für $t = 99°$ und $d^{99} = 0{\cdot}97165$. Die aus C abgeleitete Molekularrefraktion, die bei dipollosen Substanzen gleich der Molekularpolarisation sein sollte, ist $M_\infty = C \cdot G = 49{\cdot}65$. Es ergibt sich $\lambda_0 = 136{\cdot}15\,\mu\mu$; $C = 0{\cdot}32239$. Die Differenz zwischen diesem Wert und b, d. h. 0·020, ist also als Ultrarotbeitrag anzusehen[3]).

Tabelle 3.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ beob.	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ ber.
434·05	1·61158	0·35757	0·35757
486·13	1·59441	0·34943	0·34982
656·28	1·56841	0·33689	0·33689

[1]) Bolle, Guy C 1, 868. 1905. [2]) Perkin, Soc. 1896. S. 1230. [3]) Der Wert des Ultrarotbeitrags ist infolge seiner Eigenschaft als Differenzglied recht unsicher.

Bei Diphenyl stimmt die beobachtete Dispersion mit der berechneten schlechter als bei allen anderen Substanzen; vielleicht hängt das mit dem Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen zusammen.

Tabelle 4. Dibenzyl ($G = 182 \cdot 1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$
58	2·47	0·958	0·343
85	2·42	0·939	0·342
120	2·36	0·913	0·342
147	2·32	0·891	0·343
178	2·265	0·867	0·342

$P = 62 \cdot 35$. Mittel $b = 0 \cdot 3424$.

Auch hier ist entsprechend dem symmetrischen Bau des Moleküls kein Moment nachweisbar. Aus der Lichtbrechung[1]) und aus der Dichte $d = 0 \cdot 9416$ bei $80 \cdot 6°$ berechnet sich $\lambda_0 = 119 \cdot 56$; $C = 0 \cdot 31909$; $M_\infty = 58 \cdot 09$. Ultrarotbeitrag: $0 \cdot 342 - 0 \cdot 319 = 0 \cdot 023$.

Tabelle 5.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ beob.
486·13	1.55257	0·33963
656·28	1·53385	0·33004

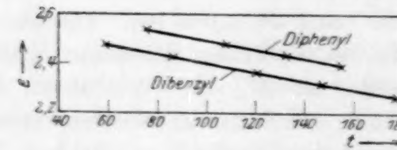


Fig. 7a.

Fig. 7b.

Tabelle 6. Triphenylmethan ($G = 244 \cdot 1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$
94	2·46	1·018	0·322
97	2·45	1·016	0·321
124	2·405	0·995	0·321
140	2·385	0·982	0·322
150	2·38	0·975	0·323
175	2·35	0·956	0·325

$P = 78 \cdot 7$. Mittel $b = 0 \cdot 3223$.

1) EIJKMANN, Rec. 12, 185.

$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$ ist merklich konstant. Aus der von PERKIN[1]) bei 99° gemessenen Dichte $d = 1{\cdot}01405$ und der Dispersion berechnet sich $\lambda_0 = 124{\cdot}08\ \mu\mu$ und $C = 0{\cdot}31546$; $M_\infty = 76{\cdot}99$.

Ultrarotbeitrag: $0{\cdot}322 - 0{\cdot}315 = 0{\cdot}007$.

Tabelle 7.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ beob.	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ ber.
434·05	1·61364	0·34354	0·34354
486·13	1·59965	0·33720	0·33745
656·28	1·57779	0·32716	0·32716

Tabelle 8. Dekalin ($G = 138{\cdot}1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$
20	2·11	0·883	0·306
45	2·07	0·864	0·304
83	2·02	0·837	0·303
115	1·99	0·813	0·305
175	1·91	0·769	0·303

$P = 42{\cdot}0$. Mittel $b = 0{\cdot}3042$.

Der Ausdruck der vierten Spalte ist konstant. Die Dichten sind einer Arbeit von HERZ[2]) entnommen — der Wert bei 175° ist extrapoliert — und beziehen sich auf trans-Dekalin. Bei Zimmertemperatur

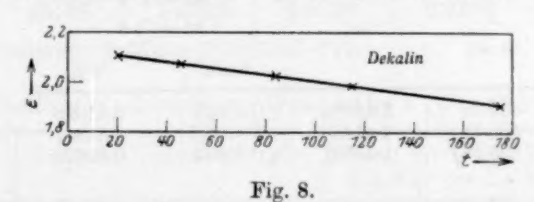


Fig. 8.

stimmt die Dichte bis auf eine Einheit der dritten Dezimale mit der meines Präparats überein. Die optischen Daten seien nur für cis-Dekalin mitgeteilt, da die Angaben für trans-Dekalin[3]) in der Literatur

[1]) PERKIN, Soc. 1896, S. 1230. [2]) HERZ, Z. physikal. Chem. 101, 269. 1922.
[3]) Das reinste trans-Dekalinpräparat stammt wohl von HÜCKEL Ber. 58, 1449.

voneinander abweichen. Nach Messungen von AUWERS[1]) erhält man aus der Dispersion bei 18° und der Dichte $d = 0{\cdot}8952$ mit $\lambda_0 = 87{\cdot}655\,\mu\mu$; $C = 0{\cdot}31039$; $M_\infty = 42{\cdot}86$.

Tabelle 9.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434·05	1·49154	0·32382	0·32382
486·13	1·48638	0·31354	0·31370
656·28	1·47789	0·31614	0·31614

Fig. 7 bis 8 zeigen die DK der vier letztgenannten Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 10. Stearinsaures Äthyl ($G = 312{\cdot}3$).

t	T	ε	d	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{T}{d}$
48	321	2·92	0·839	0·466	149·4
100	373	2·69	0·800	0·449	167·7
138	411	2·56	0·774	0·442	181·8
167	440	2·48	0·754	0·438	192·7

Aus der bei 36·3° gemessenen Dichte $d = 0{\cdot}8481$ und Lichtbrechung ergibt sich mit $\lambda_0 = 87{\cdot}68\,\mu\mu$; $C = 0{\cdot}30328$; $M_\infty = 94{\cdot}71$.

Tabelle 11.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434·05	1·44886	0·31618	0·31618
486·13	1·44435	0·31342	0·31347
656·28	1·43681	0·30879	0·30879

Die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Beziehung ist nicht erfüllt. Dagegen lässt sich $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{T}{d}$ als lineare Funktion der absoluten Temperatur darstellen, wie auch bei den folgenden Substanzen (siehe Fig. 9). Der Anteil b der Polarisationselektronen lässt sich aus der Neigung dieser

[1]) AUWERS, Ber. 46, 2990.

Geraden (siehe Gleichung 2) berechnen. $b = 0{\cdot}342$. Aus dem Abschnitt $a = 30$ auf der Ordinatenachse ergibt sich das Dipolmoment nach der Formel (3) $\mu^2 = aG \frac{9k}{4\pi N_0}$ zu $\mu = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$. Der durch die Verschiebungselektronen allein bedingte Anteil der Molekularpolarisation ist $P' = 107$.

Ultrarotbeitrag: 0·342 — 0·303 = 0·039.

Tabelle 12. Palmitinsaures Äthyl ($G = 284{\cdot}3$).

t	T	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$
30	303	3·07	0·854	0·478	144·8
69	342	2·875	0·822	0·467	159·7
104	376	2·71	0·798	0·455	171·1
144	417	2·57	0·770	0·447	186·4
182	455	2·455	0·742	0·440	200·2

Auch hier ist ein Moment vorhanden. Aus Fig. 9 ergibt sich $b = 0{\cdot}375$; $a = 32$; $\mu = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$; $P' = 107$. Aus der Dichte bei 27° $d = 0{\cdot}8545$ und der Lichtbrechung (n_β wurde bei 26·3° gemessen; $d = 0{\cdot}8550$) ergibt sich mit $\lambda_0 = 88{\cdot}62\ \mu\mu$; $C = 0{\cdot}30168$; $M_\infty = 85{\cdot}77$.

Tabelle 13.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ beob.	ber.
434·05	1·45050	0·31480	0·31480
486·13	1·44610	0·31195	0·31205
656·28	1·43812	0·30728	0·30728

Ultrarotbeitrag: 0·375 — 0·302 = 0·073.

Tabelle 14. Laurinsaures Äthyl ($G + 228{\cdot}2$).

t	T	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$
20	293	3·44	0·862	0·520	152·4
60	333	3·16	0·831	0·503	167·3
101	374	2·91	0·802	0·485	181·5
143	416	2·73	0·774	0·473	196·8

Ein Dipolmoment ist vorhanden. Nach Fig. 9 ist $b = 0{\cdot}362$; $a = 47$; $\mu = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$; $P' = 82{\cdot}6$. Aus der Dichte bei 19·9° $d = 0{\cdot}8622$ und der Dispersion erhält man mit $\lambda_0 = 87{\cdot}29\ \mu\mu$; $C = 0{\cdot}29537$; $M_\infty = 67{\cdot}40$.

Tabelle 15.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ beob.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ ber.
434·05	1·44357	0·30782	0·30782
486·13	1.43925	0·30522	0·30520
656·28	1·43178	0·30069	0·30069

Ultrarotbeitrag: 0·362 — 0·295 = 0·067.

Tabelle 16. Ölsaures Äthyl ($G = 310·3$).

t	T	ε	d	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{T}{d}$
28	301	3·17	0·866	0·486	146·3
60	333	3·00	0·843	0·475	158·0
89	362	2·87	0·822	0·467	169·0
122	395	2·72	0·799	0·457	180·5
150	423	2·63	0·779	0·452	191·2

Ein Dipolmoment ist vorhanden. Nach Fig. 9 ist $b = 0·367$; $a = 36$; $\mu = 1·35 \cdot 10^{-18}$; $P' = 114$. Aus der Dichte bei 19° $d = 0·8748$ und der Dispersion ergibt sich mit $\lambda_0 = 91·86$ $\mu\mu$; $C = 0·30252$; $M_\infty = 93·87$.

Tabelle 17.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ beob.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ ber.
434·05	1·46618	0·31670	0·31670
486·13	1·46097	0·31336	0·31372
656·28	1·45230	0·30856	0·30856

Ultrarotbeitrag: 0·367 — 0·303 = 0·064.

Fig. 9 stellt $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{T}{d}$ als Funktion der absoluten Temperatur dar. Die Ziffern bedeuten:

1 Stearinsäureester,
2 Palmitinsäureester,
3 Ölsäureester,
4 Laurinsäureester.

Von einer Untersuchung der Ketone und freien Säuren wurde abgesehen, da wegen ihrer hohen DK und der Leitfähigkeit der erste-

ren sich der Flüssigkeitskondensator als ungeeignet erwies, während Stearin- und Palmitinsäure den Kondensator unter Auflösung von Kupfer angriffen, besonders bei Temperaturen von über 100°.

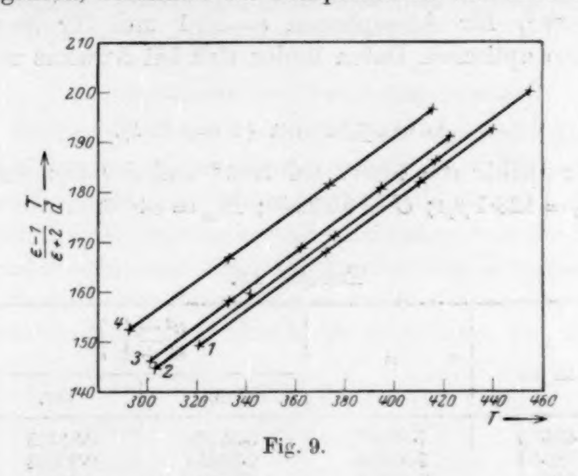


Fig. 9.

Tabelle 18. Stearinsäure.

t	ε	d	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{T}{d}$
67	2·32	0·846	0·361	123
100	2·26	0·828	0·357	136

Grosse Genauigkeit ist diesen Werten nicht beizumessen. Falls ein Moment vorhanden ist, scheint es nur klein zu sein.

Naphthalin.

An Naphthalin wurden keine Messungen gemacht, doch liegen Messungen von WILLIAMS[1]) vor, der durch Anwendung der DEBYEschen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeitsgemische für Naphthalin und Schwefelkohlenstoff den Wert $\mu = 0{\cdot}69 \cdot 10^{-18}$ und in Hexan $\mu = 0{\cdot}72 \cdot 10^{-18}$ für das Moment findet. Allerdings bezeichnet er die Existenz noch als fraglich.

Acetophenon und Benzophenon.

Acetophenon und Benzophenon enthalten mit grosser Wahrscheinlichkeit Dipolmomente. Ausser durch Analogie zu Aceton kann

[1]) WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928. WILLIAMS and OGG., J. Amer. Chem. Soc. **50**, 94. 1928.

man darauf schliessen durch Vergleich der auf die Frequenz Null extrapolierten Refraktion C mit der Polarisation $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d}$. Bei 20° fand WALDEN[1]) für Acetophenon $\varepsilon = 18 \cdot 1$ und für Benzophenon $\varepsilon = 13 \cdot 3$. Die optischen Daten finden sich bei AUWERS und EISENLOHR[2]).

Acetophenon ($G = 120 \cdot 1$).

Aus der Dichte $d = 1 \cdot 0277$ bei 19·6° und der Dispersion erhält man mit $\lambda_0 = 123 \cdot 1\ \mu\mu$; $C = 0 \cdot 28944$; $M_\infty = 34 \cdot 76$.

Tabelle 19.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434·05	1·56027	0·31475	0·31475
589·30	1·53418	0·30255	0·30264
656·28	1·53876	0·29999	0·29999

Benzophenon. ($G = 182 \cdot 1$).

Aus der Dichte $d = 1 \cdot 1076$ bei 23·4° und der Dispersion der Schmelze im labilen Zustand erhält man mit $\lambda_0 = 132 \cdot 6$; $C = 0 \cdot 29560$; $M_\infty = 53 \cdot 83$.

Tabelle 20.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434·05	1·64190	0·32605	0·32605
486·13	1·62519	0·31927	0·31938
656·28	1·59836	0·30819	0·30819

Ein Vergleich zeigt den Unterschied. Acetophenon: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = 0 \cdot 83$; $C = 0 \cdot 29$. Von gleicher Grösse ist die Differenz für Benzophenon: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = 0 \cdot 73$; $C = 0 \cdot 30$.

---

[1]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **70**, 569. 1909. [2]) AUWERS und EISENLOHR, J. pr. Chem. **82**, 65. 1910. Ber. **44**, 3207. 1911, zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Unter der Voraussetzung, dass die Extrapolation auf unendlich lange Wellen hier zulässig ist, muss man diesen beiden Substanzen ein Dipolmoment zusprechen, denn diese Unterschiede sind schwerlich durch die Ultrarotschwingungen zu erklären.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Um die bezüglich der Depolarisation erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen, ist es zweckmässig, die Stoffe nach steigendem Depolarisationsgrad anzuordnen. In Tabelle 21 ist dieses mit einer Reihe zyklischer Kohlenwasserstoffe geschehen, weil bei diesen infolge der fehlenden oder sehr kleinen Dipolmomente am ehesten Schlüsse auf die „Gestalt" der Einzelmolekel zulässig sind. Die eigenen Messungen sind in Tabelle 21 durch Werte anderer Autoren ergänzt[1]).

Tabelle 21.

Substanz	$\Delta \cdot 100$	Substanz	$\Delta \cdot 100$
Cyclohexan	8	Äthylbenzol	52·5
Dekalin	17·6	*m*-Xylol	55
Cyclohexen	22·5	*p*-Xylol	60
o-Xylol	39	Dibenzyl	62
Benzol	44	Diphenyl	68
Triphenylmethan	50	Naphthalin	69
Toluol	50·5		

Man sieht am Beispiel des vollkommen hydrierten Benzols und Naphthalins, dass der Ringschluss als solcher noch nicht massgebend ist für einen hohen Depolarisationsgrad. Erst wenn das Molekül durch Doppelbindungen eine gewisse Starrheit erhält, wächst Δ stark an. Sämtliche bisher untersuchten aromatischen Verbindungen haben einen Depolarisationsgrad mindestens von der Grössenordnung des Benzols. Es bestehen aber je nach den Substituenten am Benzolkern und ihrer Stellung zueinander feinere Unterschiede. Auf die Verschiedenheit der drei Xylole wurde schon von anderer Seite[2]) aufmerksam gemacht. Auffällig ist, dass der Wert für Äthylbenzol merklich kleiner ist als für *p*-Xylol, während man an Hand des Formelbildes für beide nahezu gleich grosse Abweichung von der Kugelgestalt erwarten sollte. Bemerkenswert ist weiter, dass *p*-Xylol und Dibenzyl nahezu gleiche Depolarisation zeigen, während der Wert für Diphenyl höher liegt,

---

[1]) R. Gans, Z. Physik **30**, 231. 1924. Krishnan, l. c. Banerjee, l. c. Cabannes und Granier, l. c. [2]) Siehe Krishnan oder Gans, l. c.

und gleich dem für Naphthalin ist. Eine qualitative Erklärung liefert die Annahme, dass im Dibenzylmolekül die Benzylreste gegeneinander drehbar sind, so dass die beiden Benzolringe nicht in einer Ebene zu liegen brauchen, was bei Naphthalin nach BRAGG[1]) im Kristall, und da dieser ein Molekülgitter besitzt, vermutlich auch in der Flüssigkeit der Fall ist. Sicherlich ist das Diphenyl[2]) planer gebaut als das Dibenzyl. Dass Triphenylmethan einen verhältnismässig geringen Wert der Depolarisation hat, erklärt sich zwanglos aus der räumlichen Anordnung der Gruppen um das Methankohlenstoffatom. Bei den untersuchten aliphatischen Estern ist Δ von gleicher Grössenordnung, fällt aber mit zunehmender Kettenlänge ab. Im Ölsäureester wirkt die Doppelbindung stark depolarisationserhöhend. Stearin- und Palmitinsäure haben eine Depolarisation von 31 bzw. 29 %, doch lassen sich hieraus wegen der bei den Estern sicher vorhandenen Dipole[3]) nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Molekülbau ziehen. Zum Schlusse seien noch einmal die Substanzen zusammengestellt, deren DK gemessen wurde. Ein Moment liess sich nicht nachweisen bei Diphenyl, Dibenzyl, Triphenylmethan und Dekalin. Bei folgenden Substanzen wurde ein Dipolmoment nachgewiesen[4]):

Tabelle 22.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
Stearinsaures Äthyl	1·2
Palmitinsaures Äthyl	1·2
Laurinsaures Äthyl	1·3
Ölsaures Äthyl	1·35

Wie auch Fig. 9 zeigt, nimmt das Moment mit abnehmender Kettenlänge zu. Die Doppelbindung im Ölsäureester wirkt vergrössernd auf das Moment. Sehr gross dürfte bei den letztgenannten Stoffen die Assoziation nicht sein, da die DEBYEsche Beziehung innerhalb der Messgenauigkeit erfüllt ist.

---

[1]) Siehe z. B. EWALD, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1. Aufl., S. 320ff.
[2]) Zu einer gestreckten Anordnung der Benzolkerne im Benzidin kommt KUHN (Ber. **59**, 488) auf Grund von Messungen der Dissoziationskonstanten. [3]) Aus demselben Grunde fällt auch ein Vergleich mit den Resultaten LANGMUIRS (J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848) betreffend die absoluten Dimensionen der Moleküle aliphatischer Säuren, fort, da LANGMUIR durch Verwendung monomolekularer Schichten die Assoziation ausschaltet. [4]) Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass eine völlig einwandfreie Berechnung des Dipolmoments nur an Gasen oder verdünnten Lösungen möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Der Depolarisationsgrad von 15 organischen Substanzen in flüssigem Zustand wird gemessen.

2. Es werden einige Zusammenhänge zwischen Depolarisationsgrad und chemischer Konstitution besprochen.

3. An neun Flüssigkeiten wird der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten gemessen.

4. Auf Grund der Dipoltheorie von Debye lassen sich in den gemessenen flüssigen Kohlenwasserstoffen keine Dipolmomente nachweisen, während die untersuchten aliphatischen Ester solche besitzen.

5. Mit Hilfe der Dispersion im sichtbaren Gebiet wird der ultraviolette und ultrarote Beitrag der Eigenfrequenz der Moleküle berechnet; letzterer ist allerdings recht unsicher.

Königsberg, II. Physikalisches Institut.

Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen[1].

Von

J. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 28.)

Die verschiedenen Methoden zur Berechnung elektrischer Dipolmomente aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten und ihre Fehlerquellen werden besprochen. Ferner wird über die Bestimmung der elektrischen Dipolmomente bei einer Anzahl organischer Moleküle berichtet und anschliessend daran werden einige Beziehungen zwischen dem elektrischen Moment und dem Bau der Moleküle diskutiert.

Das elektrische Dipolmoment organischer Moleküle ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. Die Messungen und Berechnungen der einzelnen Beobachter, die zum Teil nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind, haben jedoch in vielen Fällen stark voneinander abweichende Ergebnisse geliefert. In Anbetracht der grossen Bedeutung, die eine genaue Kenntnis der Dipolmomente für manche Probleme der chemischen Struktur hat, sollen daher im ersten Teil dieser Arbeit die üblichen Bestimmungsmethoden und ihre Fehlerquellen erörtert werden, während im zweiten Teil über neue Messungen an organischen Substanzen, die einige Anhaltspunkte für die oben genannten Probleme geben, berichtet werden soll.

I. Die üblichen Methoden zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten.

Bezeichnet man die Dielektrizitätskonstante (DK) mit ε, die Dichte mit d und das Molekulargewicht mit M, so sollte nach der Theorie von Clausius und Mosotti die elektrische Polarisierbarkeit pro Mol

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \tag{1}$$

von Druck und Temperatur unabhängig sein, und zwar sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen. Die zahlreichen Abweichungen von

---

[1]) Vorgetragen auf der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Kiel am 7. Juli 1928.

diesem Gesetz hat dann Debye[1]) auf die Existenz elektrischer fester Dipole zurückgeführt und eine Theorie analog der Theorie des Paramagnetismus entwickelt. Nach dieser besteht die molekulare Polarisierbarkeit P (auch Molekularpolarisation genannt) aus zwei Anteilen,

$$P = P' + P'' \tag{2}$$

von denen der erste

$$P' = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \tag{3}$$

den Anteil der permanenten Dipole, der zweite

$$P'' = \frac{4\pi}{3} N \cdot \gamma \tag{4}$$

den Anteil der Elektronenverschiebung zur dielektrischen Polarisation gibt (μ ist das elektrische Moment, γ die Polarisierbarkeit eines Moleküls, N die Loschmidtsche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur). Nach einem Vorschlag von Sommerfeld wird P' auch als paraelektrischer, P'' im Gegensatz dazu als dielektrischer Anteil bezeichnet. Während P'' unabhängig von der Temperatur ist, ist P' umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, man kann also setzen

$$P = \frac{B}{T} + A, \tag{2a}$$

wo

$$A = P'' = \frac{4\pi}{3} N \cdot \gamma$$

und

$$B = P' \cdot T = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3k} \text{ ist.}$$

Zur Bestimmung des Dipolmomentes μ ist es also erforderlich, zunächst die gesamte Polarisierbarkeit P zu bestimmen und sie dann in den paraelektrischen Anteil P' und den dielektrischen Anteil P'' zu zerlegen[2]). Für beides sind verschiedene Wege benutzt worden, gegen die zum Teil gewichtige Einwände vorgebracht wurden oder vorzubringen sind. Zunächst soll die Bestimmung von P besprochen werden.

---

[1]) Debye, siehe z. B. Handb. d. Radiologie **6**, 617. Physikal. Ztschr. **13**, 97. 1912. [2]) Ob man mit Errera (Physikal. Ztschr. **27**, 764. 1926) den temperaturunabhängigen Teil von P noch in einen von der Elektronenpolarisation und einen von der Atompolarisation herrührenden zerlegt, spielt bei der Berechnung der Dipolmomente keine Rolle, wenn man hierzu die Temperaturabhängigkeit von P benutzt.

Bei Gasen und Dämpfen ist die Berechnung von P nach Formel (1) sicher zulässig. Da in diesem Falle ε sehr nahe gleich 1 ist, geht Formel (1) über in

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d}. \tag{5}$$

Da aber bei Gasen und Dämpfen die Messschwierigkeiten recht gross sind und andererseits viele organische Substanzen nicht in Dampfform untersucht werden können, ist die Zahl der nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen bisher nur sehr gering.

Dagegen sind gegen die Anwendbarkeit der Formel (1) auf Flüssigkeiten Einwände erhoben worden. Zunächst hat Debye[1]) darauf hingewiesen, dass sie nicht in Fällen angewandt werden darf, in denen Moleküle sich gegenseitig behindern oder assoziieren. Während er aber an dieser Stelle die Anwendung der Formel (1) auf nicht assoziierte Dipolflüssigkeiten, z. B. auf Äther für zulässig hält, wird von ihm später der Standpunkt vertreten, dass sie bei Dipolflüssigkeiten überhaupt nicht benutzt werden darf[2]). Lediglich im Falle verdünnter Lösungen von dipolhaltigen Substanzen in dipolfreien Lösungsmitteln könne man aus Messungen der DK die Molekularpolarisation P berechnen.

Zu der gleichen Schlussfolgerung kommt Sänger[3]) aus anderen Gründen. Unter Anwendung einer Theorie von Gans[4]) hat zunächst Isnardi[5]) Äthyl- und Methylalkohol im flüssigen Zustand untersucht und aus seinen Messungen geschlossen, dass diese beiden typischen Dipolverbindungen kein elektrisches Moment besitzen. Der Fehlschluss liegt in erster Linie darin begründet, dass die Theorie von Gans in der von Isnardi benutzten Form die Assoziation der Moleküle nicht berücksichtigt. Die Alkohole gehören aber zu den typisch assoziierten Flüssigkeiten.

Smyth[6]) hat dann die Formeln von Gans in einer Weise erweitert, die es gestattet, auch die Assoziation zu berücksichtigen. Allerdings müssen dann der Deformierungsanteil der Polarisation (P'') und der Moleküldurchmesser aus anderen Beobachtungen (Brechungsexponent, v. d. Waalssches b bzw. Viskosität) entnommen werden. Nach

[1]) P. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, S. 622. [2]) Vgl. z. B. den Vortrag von Debye auf der 33. Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in München 1928. [3]) R. Sänger, Physikal. Ztschr. **27**, 165. 1926. [4]) R. Gans, Ann. Phys. **64**, 481. 1921. [5]) H. Isnardi, Z. Physik **9**, 153. 1923. [6]) Ch. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 215. 1923.

dieser Methode hat nun SMYTH für eine grössere Anzahl von organischen Substanzen die elektrischen Momente berechnet. An seinen Ergebnissen fällt besonders auf, dass er den Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Benzol, ein Moment zuschreibt, während allgemein gerade das Benzol als dipolfreies Molekül gilt.

Es sei nun vorweg bemerkt, dass überhaupt gegen die Grundlagen der Theorie von GANS derartig schwerwiegende prinzipielle Bedenken[1]) erhoben worden sind, dass auch GANS ihre Anwendung nur bei tiefen Temperaturen für zweckmässig hält. Da aber alle Messungen von SMYTH sich auf mittlere und hohe Temperaturen beziehen, kommt meines Erachtens schon aus diesem Grunde den von ihm berechneten Dipolmomenten keine besondere Genauigkeit zu. Dazu kommt aber noch, dass die dabei angewandte Kombination von Messungen der DK mit dem optischen Brechungsindex und dem der Viskosität bzw. der v. d. WAALSschen Konstanten b entnommenen Moleküldurchmesser infolge der dabei möglichen erheblichen Fehler die Zuverlässigkeit der berechneten Momente derartig nachteilig beeinflussen würde, dass irgendwelche Schlüsse aus diesen Momenten nicht gezogen werden sollten, selbst wenn man die theoretischen Grundlagen der Methode für einwandfrei halten würde. Man wird infolgedessen auch dem von SMYTH berechneten Benzolmoment von $0{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ CGS. nicht allzu viel Realität zuschreiben. Soll man aber so weit gehen wie SÄNGER und den Satz aufstellen, dass allgemein „Rückschlüsse auf das elektrische Moment aus dem thermischen Verhalten der DK einer Flüssigkeit nicht gemacht werden dürfen," und dass „zuverlässige Schlüsse auf den Wert des Moments nur aus dem thermischen Verhalten von Gasen und Dämpfen gezogen werden können"? Die erwähnten Resultate von SMYTH allein scheinen nach den oben genannten Bedenken einen derart weitgehenden Schluss nicht zu rechtfertigen. SÄNGER stellt weiter folgende Betrachtung an:

Bildet man bei Benzol den CLAUSIUS-MOSOTTIschen Ausdruck

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

so erhält man, wenn man die Messungen der D.K. von GRAFFUNDER[2]) zugrunde legt, ein Ansteigen von P mit der Temperatur. Im Sinne der Dipoltheorie von DEBYE würde dann μ^2 negativ, μ also imaginär

[1]) Vgl. Handb. d. Radiologie **6**, 623. [2]) W. GRAFFUNDER, Ann. Phys. **70**, 225. 1923.

werden. Ein gleiches Resultat ergeben die älteren Messungen von Tangl[1]) über die Temperaturabhängigkeit der DK des Benzols. Sänger untersucht nun die Frage, ob eine Änderung des Clausius-Mosottischen Ausdrucks in der Weise, dass für die Konstante des inneren Feldes an Stelle von $\nu = \frac{4\pi}{3}$ ein anderer Wert gesetzt wird, dieses „imaginäre Moment" zum Verschwinden bringt. P geht dann über in

$$y = \frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{M}{d} = A + \frac{B}{T}, \qquad (6)$$

wobei die Konstante des inneren Feldes $\nu = 4\pi c$ jetzt beliebig gewählt werden kann. Untersucht man die Abhängigkeit von y von der Temperatur, so findet man, dass die lineare Beziehung (6) am besten für $c = \frac{1}{3}$ $\left(\nu = \frac{4\pi}{3}\right)$ erfüllt wird. Setzt man dagegen $c = \frac{1}{5{\cdot}4142}$, so wird $y = A$, also unabhängig von der Temperatur. Für $c = 0$ und $c = 0{\cdot}1$ nimmt y mit steigender Temperatur ab und man kann aus B elektrische Momente nach der Debyeschen Theorie errechnen. Man würde also erhalten für

$$c = 0 \qquad \mu = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-18}$$

$$c = \frac{1}{10} \qquad \mu = 0{\cdot}26 \cdot 10^{-18}$$

$$c = \frac{1}{5{\cdot}4142} \qquad \mu = 0$$

$$c = \frac{1}{3} \qquad \mu \text{ imaginär.}$$

Für die Werte von $c = 0$; $0{\cdot}1$ oder $\frac{1}{5{\cdot}4142}$ ist zwar die Linearität von y nicht so gut wie für $c = \frac{1}{3}$, doch liegen die Abweichungen noch an der Fehlergrenze der DK-Messungen[2]). Da die Genauigkeit der Messungen den Wert der Konstanten des inneren Feldes bei Flüssig-

[1]) W. Tangl, Ann. Phys. **10**, 748. 1903. [2]) Die gleiche Betrachtung wendet Sänger auf Äthylalkohol und Methylalkohol an. Der Ausdruck y ist bei beiden Flüssigkeiten für $c = \frac{1}{3}$ linear von T abhängig, doch ergibt sich dann für Äther ein positives, für Alkohol ein imaginäres Moment. Die Linearität ist jedoch für einen ganzen Bereich von c-Werten befriedigend und durch geeignete Wahl (für Äther $c = \frac{1}{1{\cdot}6}$, für Alkohol $c = \frac{1}{7{\cdot}6}$) kann man bei beiden Flüssigkeiten y temperaturunabhängig, μ also $= 0$ machen.

keiten nicht eindeutig festzulegen gestattet, kommt SÄNGER zu der oben genannten Schlussfolgerung und will für die Berechnung von Dipolmomenten nur die Benutzung von Messungen an Gasen oder verdünnten Lösungen[1]) zulassen.

Es scheint mir jedoch wesentlich zweckmässiger, an dem Faktor des inneren Feldes $\nu = \frac{4\pi}{3}$ bei Flüssigkeiten (wenn keine Assoziation vorliegt) festzuhalten, da dieser Faktor sehr einleuchtend ist und sich überdies besonders im optischen Gebiet als LORENZ-LORENTZscher Faktor über einen sehr grossen Dichtebereich (Flüssigkeit bis Gas) bewährt hat. Dass man durch Einführung einer dritten, willkürlich wählbaren Konstanten (wie dieses c) unter entsprechender Änderung der Konstanten A und B bei den kleinen untersuchten Temperaturgebieten die Linearität von $y = f\left(\frac{1}{T}\right)$ für einen weiten Bereich der c-Werte aufrechterhalten kann, scheint mir ebensowenig wie für einen anderen ν-Wert gegen den Wert $\nu = \frac{4\pi}{3}$ zu sprechen. Und auch die experimentellen Ergebnisse von TANGL und GRAFFUNDER scheinen eher durch Annahme eines kleinen systematischen Fehlers zu erklären zu sein. Die Messungen von TANGL sind bei höheren Temperaturen als dem Siedepunkt, also unter Druck ausgeführt, ohne jedoch einen Einfluss des Druckes z. B. auf den Versuchskondensator zu berücksichtigen. Ferner ist bei beiden Autoren der Einfluss der Temperatur (thermische Ausdehnung, Änderung der DK des Dielektrikums) auf die Kapazität des Versuchskondensators nicht genügend untersucht. Bei der relativ geringen Empfindlichkeit der Versuchsmethode würde eine Änderung der Kapazität des Versuchskondensators mit der Temperatur, die genügen würde, um das beobachtete Ansteigen von P zu erklären, sich bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität des mit Luft gefüllten Kondensators noch nicht bemerkbar machen. (Bei GRAFFUNDER findet sich überhaupt keine Angabe über eine derartige Kontrolle). Für das Vorliegen eines derartigen Effektes bei TANGL spricht auch der Umstand, dass hier bei Toluol ein konstanter Wert von P gefunden wurde, während entsprechend dem

---

[1]) Hierin liegt meines Erachtens eine Inkonsequenz. Hält man den CLAUSIUS-MOSOTTIschen Ausdruck für flüssiges Benzol nicht für anwendbar, so stehen auch seiner Anwendung auf Lösungen von Dipolsubstanzen in Benzol, vor allem bei etwas grösseren Konzentrationen, Bedenken entgegen.

kleinen Dipolmoment[1]) dieser Substanz eine Abnahme von P mit T zu erwarten wäre. Weiter ist zu bemerken, dass bei gewissen Kondensatorformen, z. B. der von NERNST (Abb. 1) angegebenen, bei der Messung der Temperaturabhängigkeit auch die Volumenvermehrung der Flüssigkeit berücksichtigt werden muss, da bei grösserem Volumen mehr Kraftlinien in der Flüssigkeit verlaufen. Zur weiteren Klärung dieser Frage habe ich die Temperaturabhängigkeit der DK des Benzols unter besonderer Berücksichtigung dieses Umstandes nochmals untersucht. (Für das Experimentelle siehe Teil II, S. 149 ff.). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

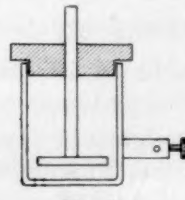


Fig. 1.

Tabelle 1. Dielektrizitätskonstante von Benzol.

t°	d	Kondensator I		Kondensator II	
		ε	P	ε	P
10	0·8895	2·296	26·47	2·304	26·58
20	0·8790	2·285	26·63	2·285	26·63
30	0·8684	2·264	26·64	2·268	26·70
40	0·8576	2·243	26·66	2·251	26·78
50	0·8467	2·224	26·55	2·229	26·78
60	0·8357	2·202	26·71	2·206	26·79

Die Abweichungen der P-Werte sind so gering, dass sie durch die eben erwähnten Ursachen durchaus erklärbar scheinen.

Somit scheinen gegen die Anwendung des Faktors $\nu = \frac{4\pi}{3}$ für das innere Feld und damit auch gegen den CLAUSIUS-MOSOTTIschen Ausdruck bei Benzol und anderen dipolfreien Flüssigkeiten keine Bedenken zu bestehen. Er kann folglich auch auf verdünnte Lösungen von Dipolsubstanzen in Benzol angewendet werden. Es fragt sich nun weiter, ob man ihn auch auf nicht assoziierte Dipolflüssigkeiten, z. B. auf Äther anwenden darf. Diese Frage hat mehr praktischen als prinzipiellen Sinn. Denn rein theoretisch bestehen die Bedenken von DEBYE und SÄNGER gegen diese Methode zu Recht, denn wenn auch keine ausgesprochene Assoziation der Moleküle vorliegt, könnte eine gegenseitige Behinderung der Moleküle stattfinden und die Gültigkeit der Formel (1) beeinflussen. Dagegen ist es durchaus fraglich, wann dieser Einfluss experimentell merkbar ist. Um dies

[1]) Vgl J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928.

festzustellen, wurde für eine Anzahl von Dipolsubstanzen die Molekularpolarisation P sowohl aus eigenen Messungen der DK im reinen flüssigen Zustand, wie auch aus Messungen der DK von verdünnten Lösungen in Benzol berechnet.

Tabelle 2. Vergleich der an Lösungen und reinen Stoffen bestimmten Molekularpolarisation.

Substanz	Molenbruch	t^0	P	$\mu \cdot 10^{18}$
Äthyläther[1] . .	0·0583	20	54·8	1.0
	0·505	20	55·3	
	1	20	54·9	
Diphenyläther .	0·0658	20	75·0	1·0
	1	20	74·5	
	0·0658	50	73·0	
	1	50	72·7	
Äthylamyläther	0·0713	20	75·0	1·2
	1	20	75·5	
Anilin.	0·1095	20	76·6	1·5
	1	20	60·7	
Methylbenzoat.	0·0385	20	106·2	1·8
	0·0739	20	106·4	
	1	20	81·5	
Anisol	0·0451	20	65·3	0·8
	0·1028	20	64·0	
	1	20	58·0	
Phenetol	0·0437	20	76·1	1·0
	0·1207	20	74·6	
	1	20	65·5	

Während also bei nicht assoziierten Flüssigkeiten (Äthern) beide Methoden denselben Wert von P geben, ist dies bei anderen Substanzen nicht mehr der Fall. Hier erhält man infolge der Assoziation bei den reinen Flüssigkeiten durchweg kleinere Werte. Auch aus der Konstanten des Eötvosschen Gesetzes folgt, dass bei Äthern keine Assoziation vorliegt, während flüssiges Anilin assoziierte Moleküle enthält. Für die anderen hier untersuchten Substanzen liegen keine genügend genauen Messungen der Eötvosschen Konstanten vor. Die Grösse des Dipolmomentes scheint nach Tabelle 2 in keinem direkten Zusammenhang mit der Assoziation zu stehen. Eine Gefrierpunktsbestimmung der verdünnten Lösungen ergab normale Mole-

[1]) Nach L. Lange, Z. Physik 33, 169. 1925.

kulargewichte, so dass anzunehmen ist, dass bei diesen keine merkliche Assoziation mehr vorliegt.

Bei den nicht assoziierten Dipolflüssigkeiten, z. B. bei den Äthern, darf man also zur Bestimmung des Dipolmomentes in der ursprünglich von DEBYE angegebenen Weise vorgehen, indem man aus der Temperaturabhängigkeit der DK nach den Formeln (1) bis (4) das Moment berechnet. In diesem Falle sind die Messungen an reinen Flüssigkeiten den an verdünnten Lösungen unbedingt vorzuziehen, da gerade bei diesen Substanzen mit kleiner DK schon aus experimentellen Gründen die Messung an verdünnten Lösungen nur ungenaue Werte für P liefern kann. Nur bei assoziierten Dipolflüssigkeiten, die allerdings sehr häufig vorkommen, sollte man auf verdünnte Lösungen oder Dämpfe zurückgehen.

Zur Bestimmung von P aus Messungen an verdünnten Lösungen wendet man die Mischungsformel an. Drückt man die Konzentration aus durch den Molenbruch x, so ist die Polarisation der Lösung

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{d} = x \cdot P + (1 - x) \cdot P_0, \tag{7}$$

wo ε und d die gemessene DK bzw. Dichte oder Lösung, P die Polarisation des gelösten Stoffes und P_0 die des reinen Lösungsmittels bedeuten. Die Berechnung des mittleren Molekulargewichtes $\bar{M}$ erfolgt nach der Gleichung

$$\bar{M} = x \cdot M + (1 - x) \cdot M_0, \tag{8}$$

wobei M und M_0 die Molekulargewichte von gelöster Substanz und Lösungsmittel sind.

Zur Bestimmung des Dipolmomentes ist es nun noch erforderlich, P in die Anteile P' und P'' zu zerlegen. Hierzu kann im Einklang mit der Theorie aus der Temperaturabhängigkeit von P die Konstante B gemäss (2a) berechnet werden, aus der man nach (2) und (2a) P' und daraus nach (3) das Moment μ erhält. Dies Verfahren ist theoretisch einwandfrei, erfordert aber namentlich bei verdünnten Lösungen sehr genaue Messungen. Handelt es sich um Stoffe mit kleiner DK oder um sehr verdünnte Lösungen, so ist die Temperaturabhängigkeit der DK der verdünnten Lösungen von der des reinen Lösungsmittels so wenig verschieden, dass eine einigermassen richtige Bestimmung von P'' bei der bisher angewendeten Messgenauigkeit unwahrscheinlich ist. Aus diesem Grunde gebe ich bei Äthern den an den reinen Flüssigkeiten ermittelten Werten den Vorzug.

Eine andere Methode besteht darin, dass man den Deformierungsanteil P'' anderen Beobachtungen entnimmt. ERRERA[1]) hat wohl zuerst vorgeschlagen, hierzu die an festen Körpern gemessene Polarisation heranzuziehen. Es wird hierbei angenommen, dass im festen Kristall die Dipole sich nicht einstellen können, so dass die DK fest nur den Deformierungsanteil enthält. Man setzt also

$$P_{\text{fest}} = P'' \quad \text{und} \quad P_{\text{flüssig}} - P_{\text{fest}} \quad \text{bzw.} \quad P_{\text{gelöst}} - P_{\text{fest}} = P',$$

um daraus nach (3) das Moment μ zu berechnen.

Dieses Verfahren, dass auch z. B. von EBERT[2]) angewendet wurde, scheint mir doch nicht sehr zuverlässig zu sein. Zunächst ist es durchaus nicht sichergestellt, dass die Dipole im festen Zustand keinen Beitrag zu P geben. Es sei z. B. an die paramagnetischen Salze erinnert, bei denen der Einfluss der magnetischen Dipole auch im festen Zustand vorhanden ist. Genaueres kann man nicht sagen, da man nicht weiss, ob eine Orientierung des elektrischen Dipols bei den komplizierten organischen Molekülen eine Drehung des ganzen Moleküls verlangt, oder ob eine Verschiebung einzelner Atome oder Atomgruppen (Deformierung des Moleküls) ausreicht. Aber rein experimentelle Gründe sprechen dafür, dass eine Mitwirkung der Dipole an der Polarisation der festen Körper vorhanden ist. So hat ERRERA[1]) beobachtet, dass in der Nähe des Schmelzpunktes die DK fester Stoffe von Frequenz abhängt, ferner konnte ich beobachten, dass sie bei konstanter Frequenz dicht unterhalb des Schmelzpunktes mit der Temperatur stark ansteigt. Zweitens ist aber zu bemerken, dass bei festen Kristallen die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Formel sicher nicht immer angewendet werden darf, da der Faktor des inneren Feldes $\nu = \frac{4\pi}{3}$ nur für Kristalle des regulären Systems gilt, während die in Frage kommenden Substanzen fast durchweg anderen Kristallsystemen angehören. Auch dieser Einfluss kann, wie z. B. die zitierten Betrachtungen von SÄNGER über das flüssige Benzol zeigen, eine beträchtliche Unsicherheit im Werte von P'' hervorrufen.

Weiter wird besonders von DEBYE[3]) empfohlen, für P'' den Wert der optischen Molekularrefraktion R

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{M}{d}$$

---

[1]) J. ERRERA, Physikal. Ztschr. **27**, 764. 1926. [2]) L. EBERT und H. v. HARTEL, Naturwiss. **15**, 699. 1626. [3]) Z. B. im Vortrag auf der 33. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in München 1928.

einzusetzen. Da der paraelektrische Anteil in Flüssigkeiten eine Relaxationszeit von der Grössenordnung 10^{-10} sec. hat, enthält die Molekularrefraktion für optische Frequenzen keinen Orientierungsanteil mehr. Dieses Verfahren hat aber folgenden Nachteil: Da der Brechungsexponent n und damit auch die Molekularrefraktion R von der Frequenz abhängig sind, muss man mit Hilfe einer Dispersionsformel auf R_∞ für unendlich lange Wellen extrapolieren. Dabei muss man durch ein ultrarotes Gebiet hindurch, in dem möglicherweise Absorptionsbanden liegen, die nicht genau bekannt sind und deren Beitrag zu R_∞ infolgedessen nicht abschätzbar ist. In der Literatur wird nur für P'' entweder einfach R für eine sichtbare Welle gesetzt, oder es wird R_∞ lediglich mit Benutzung einer ultravioletten Eigenschwingung aus der Dispersionsformel berechnet, eine Methode, die unter Umständen sehr falsche Werte liefern kann. Dass diese beiden letzten Verfahren zur Bestimmung von P'' Fehlerquellen in sich bergen, ist wohl bekannt, doch liegen keine Untersuchungen darüber vor, wie gross die möglichen Fehler sind. Es bleibt also wieder die mehr praktische Frage zu untersuchen, wie stark der Zahlenwert der berechneten Momente μ durch diese Abweichungen beeinflusst werden kann. Hierzu ist zunächst festzustellen, dass bei Stoffen mit grossem Dipolmoment, wenn also $P' \gg P''$ ist, auch

Tabelle 3. Vergleich der nach verschiedenen Methoden berechneten Momente.

Substanz	P''	P_{fest}	$R_{H\alpha}$	R_∞	μ'_T	μ'_{fest}	$\mu'_{opt.}$
Diphenylmethan	57·1	54·2	55·0	51·0	0·4	0·5	0·5
Phenyläther	54·0	53·0	$52{\cdot}9_D$		1·0	1·0	$1{\cdot}0_D$
Benzophenon	100	67	56·4	51·5	2·5	2·8	3·0
Äthyläther	31·3		22·5	21·6	1·0		1.25
Äthylamyläther	43·1		35·9	35.0	1·15		1·38
Diamyläther	57		50·5	48·7	0·97		1·14
Anisol	52·7		32·7	30·0	0·8		1·28
Phenetol	53·1		$38{\cdot}4_D$		1·0		$1{\cdot}3_D$
Anilin	25		30·3	27·4	1·6		1·5
Methylbenzoat	39		37·5		1·8		1·8
o-Ester[1])	47·5	51·2	42·3		1·0	0·96	$1{\cdot}15_{H\alpha}$
m-Ester	52	56			2·4	2·4	
p-Ester	(40)[2])	56			3·3	3·2	

[1]) Es handelt sich um die Methylester der drei Aminobenzoesäuren. [2]) Wegen der geringen Löslichkeit des *p*-Esters ist dieser Wert unsicher.

grössere Fehler in P'' nur kleinere Fehler im Moment μ verursachen. Bei Stoffen mit kleinerem Moment, wenn P'' ungefähr gleich oder sogar grösser ist als P', können die Fehler aber sehr erheblich werden. Zur Klarstellung dieser Frage, die zur Zeit nur experimentell erfolgen kann, wurde für eine Reihe von Substanzen P'', P_{fest} und R und daraus nach den hier angegebenen Methoden das Moment μ berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten. $(\mu' = \mu \cdot 10^{18})$.

R_∞ ist, wo Messungen von $n_{H\alpha}$ und $n_{H\beta}$ vorhanden waren, aus $R_{H\alpha}$ und $R_{H\beta}$ mit Hilfe einer zweikonstantigen Dispersionsformel extrapoliert. Der Index D bzw. $H\alpha$ bedeutet, dass die betreffenden Werte sich auf die D- bzw. H_α-Linie beziehen. Über die Genauigkeit von P'' vgl. S. 156 (Teil II).

Die Fehler, die bei der Benutzung von P_{fest} oder $P_{optisch}$ (R) zur Berechnung der Dipolmomente entstehen können, können also bei kleinen Momenten so beträchtlich werden, dass bei der Verwendung von nach diesen Methoden gewonnenen Dipolmomenten zur Diskussion von Fragen der chemischen Konstitution grosse Vorsicht geboten scheint[1]).

II. Ausgeführte Bestimmungen von Dipolmomenten.

A. Die untersuchten Substanzen.

Die Auswahl der zu untersuchenden Substanzen erfolgte, dem Zweck der Arbeit entsprechend, unter dem Gesichtspunkt, Zusammenhänge zwischen dem Dipolmoment und der chemischen Struktur aufzufinden. Dementsprechend wurden folgende drei Gruppen untersucht:

Gruppe 1: Symmetrische und asymmetrische Äther, und zwar

1. Diäthyläther $C_2H_5—O—C_2H_5$,
2. Diisoamyläther $C_5H_{11}—O—C_5H_{11}$,
3. Äthylisoamyläther $C_2H_5—O—C_5H_{11}$,
4. Diphenyläther $C_6H_5—O—C_6H_5$,
5. Anisol $C_6H_5—O—CH_3$,
6. Phenetol $C_6H_5—O—C_2H_5$.

---

[1]) Williams schätzt den Fehler in P', der bei der Entnahme von P'' aus optischen Messungen entsteht, auf etwa 5 cm³ (Physikal. Ztschr. **29**, 205. 1928), Ebert den durch P_{fest} hervorgerufenen auf etwa 2 cm³ (Naturwiss. **15**, 669. 1926), diese Fehler können jedoch, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, sehr viel grösser werden.

Gruppe 2: Zwei Benzolringe mit verschiedenen Zwischengliedern:

1. Diphenyl

2. Diphenylmethan — CH_2 —

3. Diphenyläther — O —

4. Diphenylamin — NH —

5. Diphenylketon — CO —

Gruppe 3: Aromatische und aliphatische Substanzen mit einem stark positiven und einem stark negativen Substituenten in verschiedener Stellung.

Geeignete Vertreter dieser Gruppe sind Aminosäuren, die neben der stark positiven NH_2-Gruppe die stark negative $COOH$-Gruppe enthalten. Sie lassen sich leider nicht direkt untersuchen, da sie in dipolfreien Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Es gelingt aber, sie durch Verestern der $COOH$-Gruppe so weit löslich in Benzol zu machen, dass Messungen an diesen Lösungen vorgenommen werden können. Um eine möglichst geringe Änderung der Molekülstruktur beim Verestern zu erhalten, wurden Methylester genommen. Schliesslich sollte noch die Wirkung der beiden Substituenten NH_2 und $COOCH_3$ einzeln untersucht werden, so dass in dieser Gruppe die Messungen an folgenden Substanzen vorgenommen wurden:

1. Benzoesäure-Methylester — $COOCH_3$

2. Anilin — NH_2

Aminobenzoesäure-Methylester:

3. ortho- — $COOCH_3$, NH_2 (Benzolring, ortho-Stellung)

4. meta- — $COOCH_3$, NH_2 (Benzolring, meta-Stellung)

5. para- — $COOCH_3$, NH_2 (Benzolring, para-Stellung)

Aminovaleriansäure-Methylester:

6. α- — $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2){-}COOCH_3$

7. δδ- — $CH_2(NH_2) \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot COOCH_3$.

(die Ester der β- und γ-Aminovaleriansäure liessen sich leider bisher nicht darstellen).

Als Lösungsmittel diente durchweg Benzol.

Zu den einzelnen Substanzen ist noch folgendes zu bemerken: Soweit sie im Handel erhältlich waren, wurden sie durch mehrfache fraktionierte Destillation oder Kristallisation gereinigt. Dies erwies sich als notwendig, da manchmal auch die reinsten erhältlichen Qualitäten noch relativ beträchtliche Beimengungen, darunter Substanzen von hoher DK (Alkohol und dergleichen) aufwiesen. Eine Anzahl von Stoffen mussten jedoch dargestellt werden. Es sind dies:

1. Diisoamyläther. Reiner Isoamylalkohol wurde mit Schwefelsäure veräthert. Das Reaktionsgemisch wurde an einer 3 m langen Vakuumkolonne fraktioniert und nur der zwischen 172° und 173° übergehende Anteil verwendet.

2. Äthylamyläther. Herstellung wie 1 aus Isoamylalkohol, Äthylalkohol und Schwefelsäure. Siedepunkt 110° [1]).

3. Die Ester der Aminobenzoesäuren wurden aus den käuflichen, aber durch Umkristallisieren gereinigten Säuren dargestellt. Die Säuren wurden in trockenem (über *Na* destillierten) Methylalkohol gelöst und durch Einleiten von gasförmiger *HCl* unter längerem Kochen verestert. Dann wurden die Chlorhydrate der Ester aus der methylalkoholischen Lösung mit Äther ausgefällt und sorgfältig ge-

[1]) Herrn Dr. JANTZEN vom Chemischen Staatsinstitut möchte ich auch an dieser Stelle für das Fraktionieren an seiner Kolonne und für die Überlassung des reinen Amylalkohols danken.

trocknet. Zur Darstellung der freien Ester wurden die Chlorhydrate in möglichst wenig H_2O gelöst und mit Natriumbicarbonat bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung versetzt. Der Ester scheidet sich dann ab, wird mit Äther ausgeschüttelt und kristallisiert nach dem Verdampfen des Äthers bei Zimmertemperatur aus. Schmelzpunkte: *o*-Ester 24·5°, *m*-Ester 39° und *p*-Ester 111°.

4. Auf erhebliche Schwierigkeiten stiess die Darstellung der Aminovaleriansäuremethylester. Da sie in der Literatur bisher nicht beschrieben sind, sei hier die Herstellungsmethode angegeben[1]).

Die α-Aminovaleriansäure wurde nach dem Verfahren von SLIMMER[2]) aus α-Brom-*n*-Valeriansäure mit Ammoniak und Ammoncarbonat im Autoklaven hergestellt, die δ-Säure nach der GABRIELschen Synthese[3]) aus γ-Brompropylphtalimid und Malonsäureester. Die Darstellung der Ester-Chlorhydrate erfolgte wie bei den Aminobenzoesäuren. Dagegen sind frühere Versuche, die freien Ester zu erhalten, erfolglos geblieben, da dabei Alkohol abgespalten wird und *N*-haltige Ringsysteme entstehen[1]). Nach vergeblichen anderen Versuchen gelang es schliesslich, die Ringbildung dadurch zu vermeiden, dass unter völligem Ausschluss von Wasser gearbeitet und an Stelle von Natriumbicarbonat Silberoxyd verwendet wurde. Zur Herstellung des α-Esters wurde das Chlorhydrat (etwa 2 g) mit der äquivalenten Menge trockenen Silberoxyds und 5 g wasserfreiem Natriumsulfat zur Wasserbindung in 50 cm³ abs. Äther suspendiert und längere Zeit geschüttelt, bis die Farbe des Silberoxyds von braunschwarz in weiss überging. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert und der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum verdampft. Der Ester bleibt als leichtbewegliche, eigenartig (aminähnlich) riechende Flüssigkeit zurück. Er ist leicht löslich in Benzol. Nach mehrtägigem Stehen wandelt er sich in eine feste Masse um, die nicht mehr in Benzol löslich ist. Durch Einleiten von HCl in die Benzollösung lässt sich das Ester-Chlorhydrat wieder ausfällen. Eine Analyse des Esters wurde nicht vorgenommen, es wurde jedoch das Molekulargewicht durch eine Gefrierpunktsmessung kontrolliert. Bei längerem Erwärmen der benzoligen Lösung scheidet sich ein festes Produkt ab.

Die Isolierung des δ-Esters in gleicher Weise gelang nicht, es bildete sich dabei offenbar ein Ringschluss[4]). Dagegen konnte eine benzolige Lösung des Esters hergestellt werden indem die Umsetzung des Chlorhydrats mit Silberoxyd und Natriumsulfat direkt unter Benzol vorgenommen wurde. Die abfiltrierte Lösung wurde direkt zu den Messungen der DK benutzt. Ihre Konzentration wurde erstens durch eine Gefrierpunktsmessung, andererseits durch Ausfällen des Esters als Chlorhydrat mit gasförmiger HCl und Wägung bestimmt. Beide Methoden ergaben gut übereinstimmende Werte, ebenso ein gleichartiger Kontrollversuch mit einer abgewogenen Menge α-Ester.

Es sei nochmals betont, dass beide Ester nur mit absolut wasserfreien Reagenzien hergestellt werden konnten.

---

[1]) Für die Mitarbeit bei der Darstellung der Aminovaleriansäureester bin ich den Herren cand. chem. PESCHKE und TYCHSEN zu Dank verpflichtet. [2]) M. D. SLIMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 404. 1902. [3]) S. GABRIEL und W. ASCHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1365. 1891. [4]) E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 433. 1901.

B. Bestimmung des Dipolmomentes aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten.

1. Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der DK wurde eine Schwebungsmethode benutzt. Zwei Schwingungskreise I und II (Abb. 2) erzeugen konstante Schwingungen ν_1 und ν_2, die zusammen einen Schwebungston $\nu_1 - \nu_2 = n$ geben, der mit einem Niederfrequenzverstärker verstärkt und mit einem Lautsprecher abgehört wird. In den Kreis II kann der die zu untersuchende Flüssigkeit aufnehmende Versuchskondensator K parallel zu einer festen Kapazität C und einem Messkondensator M über eine Wippe W eingeschaltet werden. Die Kopplung der beiden Kreise war sehr lose, um ein gegenseitiges Mitnehmen zu verhindern. Sie waren daher auch mit getrennten Heiz- und Anodenbatterien versehen. Die Sender arbeiteten sehr konstant.

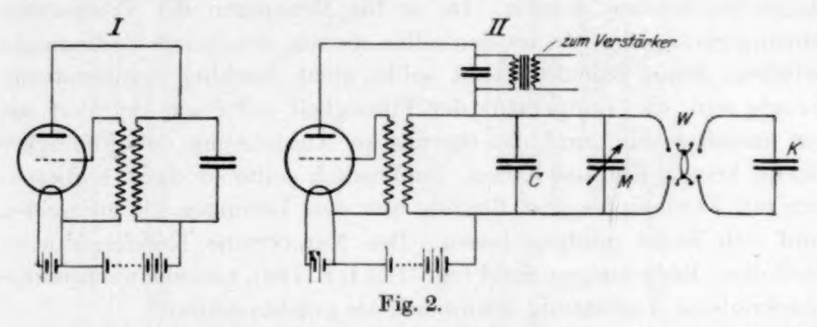


Fig. 2.

Für die angestrebte Messgenauigkeit genügte es, die beiden Sender auf die gleiche Frequenz einzustellen, den Schwebungston also verschwinden zu lassen. Durch Einschalten des Versuchskondensators mit Hilfe der Wippe wird die Frequenz des Kreises II geändert und durch Zurückdrehen des Messkondensators bis zum Verschwinden des Schwebungstons wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht. Die Kapazität des Versuchskondensators und der Zuleitungen ist dann gleich der Kapazitätsverminderung des Messkondensators c. Da nur relative Messungen ausgeführt werden sollten, genügte es, die Kapazität des Kondensators mit Luft und einer Normalsubstanz (Benzol) gefüllt zu messen, um die Kapazität der Zuleitungen zu eliminieren. Die DK der zu untersuchenden Substanz D_x berechnet sich dann nach der bekannten Formel

$$D_x - 1 = (D_0 - 1) \cdot \frac{c_x - c}{c_0 - c}.$$

Hierin ist D_x die DK der unbekannten, D_0 die der Normalsubstanz; c, c_0 und c_x sind die Kapazitätsänderungen des Messkondensators bei Füllung des Versuchskondensators mit Luft, Normalsubstanz bzw. unbekannter Substanz.

Als Messkondensator diente ein geeichter Drehkondensator mit zwei festen und einer drehbaren Platte, die direkt die Kreisteilung trug und mit Noniusablesung versehen war. Der Messkondensator wurde nur in einem Bereich benutzt, in dem seine Kapazität dem Drehwinkel proportional war. Die Drehung erfolgte mit Hilfe eines längeren Stabes, um Störungen durch die Eigenkapazität des Beobachters zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde auch das sonst häufig benutzte Telefon durch einen Lautsprecher ersetzt. Von den sonstigen Teilen der Anordnung, die wohl im allgemeinen als bekannt angenommen werden können, soll nur noch der Versuchskondensator näher beschrieben werden. Da er für Messungen der Temperaturabhängigkeit gebraucht werden sollte, musste er folgende Bedingungen erfüllen: Seine Eigenkapazität sollte nicht merklich temperaturabhängig sein, die Temperatur der Flüssigkeit sollte gut definiert und gut messbar sein, und die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit durfte keinen Einfluss haben. Schliesslich sollte er dicht schliessen, um ein Verdampfen des Benzols aus den Lösungen zu vermeiden, und sich leicht reinigen lassen. Der NERNSTsche Kondensator erfüllt diese Bedingungen nicht (vgl. Teil I, S. 140), aber die nachstehend beschriebene Ausführung erwies sich als gut brauchbar.

Der eigentliche Kondensator (Abb. 3) bestand aus einem Glasrohr A, in das bei B ein zweites Glasrohr C eingeschliffen ist. In das Rohr A ist bei D ein $2^1/_2$ cm langer Metallzylinder eingeschmolzen, der die äussere Belegung des Kondensators bildet. Gegenüber von D ist das innere Glasrohr aussen platiniert, wodurch die innere Belegung des Kondensators gebildet wird. Der Tubus E dient zum Ein- und Ausfüllen der Flüssigkeit. Am Schliff B wird während einer Messreihe nichts geändert, es ist jedoch möglich, durch Verwendung mehrerer Einsätze mit verschieden weiten Röhren die Kapazität des Versuchskondensators zu variieren. Der Versuchskondensator befindet sich in einem mit Paraffinöl gefüllten Dewarbecher G (Fig. 4), der als Thermostat dient und durch eine elektrische Heizspirale, die auf den Glasrührer H gewickelt ist, erwärmt werden kann. Die Temperatur des Öls wurde mit einem in 0·2° C geteilten Quecksilberthermometer T gemessen, ausserdem wurde die Temperatur des inneren

Rohres *B* durch ein Thermoelement *J* kontrolliert, dessen andere Lötstelle sich im Ölbad befand. Die Temperaturen innen und aussen waren bei den Messungen auf etwa 0·1° definiert. Die Zuleitung zur Belegung *K* auf dem inneren Rohr erfolgte durch einen bei *a* durchgeschmolzenen Platindraht, der mit einer oben im Rohr *C* eingekitteten Klemme verbunden war. Die Zuleitung zur äusseren Belegung, der Metallröhre *D*, erfolgte durch einen dicken, in den Korken des Dewar-

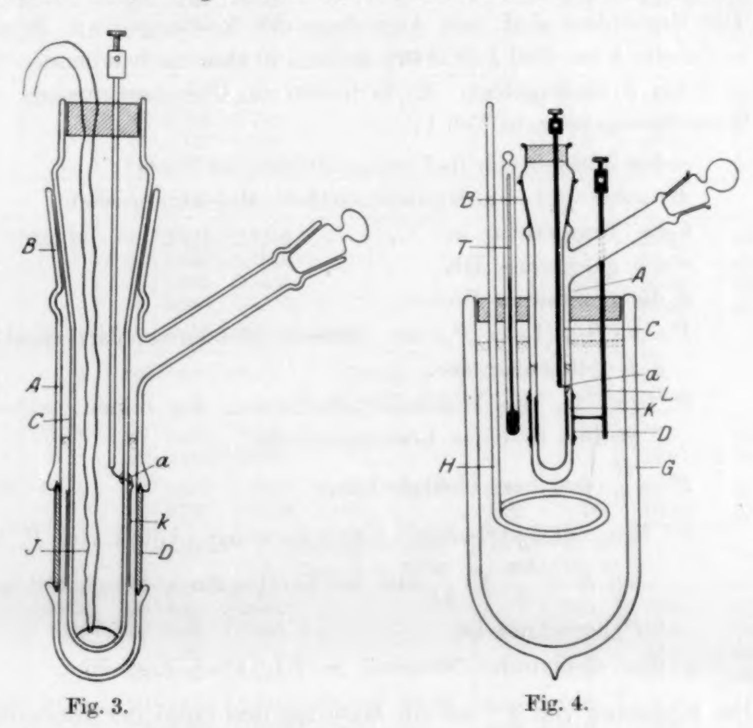


Fig. 3. Fig. 4.

bechers eingekitteten Messingstab *L* mit angelöteter Drahtverbindung. Die Kapazität des Versuchskondensators blieb auch bei längerem Gebrauch innerhalb der Messgenauigkeit konstant, ebenso war eine Abhängigkeit von der Temperatur nicht festzustellen. Auch das Füllungsvolumen beeinflusst die Kapazität nicht mehr, wenn die Flüssigkeit mindestens 1 cm über dem oberen Rande des Metallzylinders *D* steht.

Als Bezugssubstanz diente reines Benzol, dessen DK bei 20° C nach TURNER[1]) gleich 2·285 gesetzt wurde. Die Messungen wurden

[1]) B. TURNER, Z. physikal. Chem. **35**, 385. 1900.

fast durchweg bei 20, 30, 40 und 50° C vorgenommen, bei Benzol auch noch bei 10° und 60°. Bei Äthyläther wurde zwischen —17° und +20° gemessen, hier diente gekühltes Benzin als Temperaturbad an Stelle von Paraffinöl, das bei tiefen Temperaturen zu dickflüssig wird. Die Dichten wurden mit einem kleinen OSTWALDschen Pyknometer gemessen.

2. Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind, mit Ausnahme der Messungen am Benzol, die in Tabelle 1 im Teil I (S. 140) stehen, in den nachstehenden Tabellen 4 bis 6 niedergelegt. Es bedeuten in Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise in Teil I:

x den Molenbruch (bei reinen Stoffen ist $x = 1$),

$\bar{M} = xM + (1-x)M_0$ das mittlere Molekulargewicht,

t die Temperatur in °C,

ε die gemessene DK,

d die gemessene Dichte,

$\bar{P} = x \cdot P + (1-x)P_0$ die mittlere Molekularpolarisation in Kubikzentimeter.

P bzw. P_0 die Molekularpolarisation des reinen gelösten Stoffes und des Lösungsmittels,

$P' = \frac{B}{T}$ den para-elektrischen,

P'' den „dielektrischen" (Deformierungs-)Anteil von P, wo bei $B = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu}{3k}$ aus der Temperaturabhängigkeit von P berechnet ist,

μ das elektrische Moment in ELS.CGS.-Einheiten.

Die Konstanz von P'' ist ein Mass für den Grad der Linearität von P als Funktion von $\frac{1}{T}$. Sie ist durchweg befriedigend. Die Messungen an sehr verdünnten Lösungen können natürlich keine besonders genauen Werte geben, da bei diesen die Differenz zwischen $\bar{P}$ und $(1-x)P_0$ zu klein ist. Am α-Ester konnte die Temperaturabhängigkeit von P wegen der Umwandlung der Substanz nicht gemessen werden, für P'' wurde daher der beim δ-Ester gefundene Wert eingesetzt und P' aus $P - P''$ berechnet.

Bei einer Anzahl Substanzen wurde noch die DK im festen Zustand gemessen, um P'' mit P_{fest} zu vergleichen. Hierzu wurde

Tabelle 4. Messungen an Substanzen der Gruppe 1.

x	$\overline{M}$	t^0	ε	d	$\overline{P}$	$(1-x)P_0$	xP	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
1. Äthyläther. $B = 6700$. $\mu = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-18}$.										
1	74·08	20	4·276	0·714				54·2	22·9	31·3
		10	4·493	0·725				54·9	23·7	31·2
		0	4·750	0·736				55·9	24·5	31·4
		— 10	5·039	0·748				56·8	25·5	31·3
		— 17	5·265	0·755				57·6	26·2	31·4
2. Diisoamyläther. $B = 5810$. $\mu = 0{\cdot}97 \cdot 10^{-18}$.										
1	158·18	20	2·817	0·777				76·6	19·8	56·8
		30	2·764	0·770				76·1	19·2	56·0
		40	2·722	0·763				75·6	18·6	57·0
		50	2·670	0·755				74·9	18·0	56·9
3. Äthylisoamyläther. $B = 9500$. $\mu = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$.										
1	116·13	20	3·955	0·7635				75·47	32·41	43·06
		30	3·820	5·7546				74·57	31·35	43·22
		40	3·695	0·7458				73·68	30·36	43·32
		50	3·555	0·7370				72·46	29·40	43·06
0·0713	80·77	20	2·420	0·8632	30·06	24·71	5·35	75·04		
4. Diphenyläther. B (Lösung) $= 6380$. $\mu = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$. B (Äther) $= 5820$. $\mu = 0{\cdot}98 \cdot 10^{-18}$.										
1	170·08	20	3·686	1·078				74·5	19·9	54·6
		50	3·469	1·052				72·7	18·0	54·7
0·0658	83·39	20	2·419	1·8987	29·80	24·86	4·94	74·97	21·79	53·18
		50	2·347	0·8712	29·66		4·80	72·95	10·76	53·19
5. Anisol. B (Lösung) $= 3500$. $\mu = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$. [$B$ (Anisol) $= 3800$. $\mu = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$.]										
1	106·08	20	4·41	0·994				58·0	12·9	45·1
		30	4·31	0·985				57·6	12·5	45·1
		40	4·20	0·976				57·2	12·1	45·1
		50	4·09	0·967				56·8	11·7	45·1
0·1028	81·14	20	2·510	0·8917	30·47	23·89	6·58	64·0	11·9	52·1
		30	2·481	0·8814	30·43		6·54	63·6	11·6	52·0
		40	2·454	0·8712	30·39		6·50	63·2	11·2	52·0
		50	2·426	0·8609	30·36		6·47	62·9	10·8	52·1
6. Phenetol. B (Lösung) $= 6300$. $\mu = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$. [$B$ (Phenetol) $= 3060$. $\mu = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$.]										
1	122·08	20	4·22	0·966				65·45	10·43	55·02
		30	4·13	0·957				65·12	10·10	55·02
		40	4·04	0·948				64·76	9·78	54·98
		50	3·95	0·939				64·48	9·46	55·02
0·1207	83·73	20	2·594	0·8923	32·42	23·42	9·00	74·6	21·5	53·1
		30	2·558	0·8820	32·31		8·89	73·6	20·8	52·8
		40	2·527	0·8715	32·26		8·84	73·3	20·1	53·2
		50	2·493	0·8609	32·18		8.76	72·6	19·6	53·0
0·0437	79·98	20	2·397	0·8824	28·79	25·47	3·32	76·1		

Tabelle 5. Messungen an Substanzen der Gruppe 2[1]).

x	$\overline{M}$	t°	ε	d	$\overline{P}$	$(1-x)P_0$	$x \cdot P$	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
2. Diphenylmethan. $B = 853$. $\mu = 0{\cdot}37 \cdot 10^{-18}$.										
1	168·1	20	2·564	1·008				57·14	2·91	54·23
		50	2·522	0·996				56·87	2·64	54·23
4. Diphenylamin. B nicht gemessen. μ unter Benutzung von $P_{\text{fest}} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$.										
0·0246	80·29	20	2·357	0·8850	38·26	25·96	2·30	93·7		58·4 (fest)
5. Benzophenon. $B = 38000$. $\mu = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$.										
0·0400	82·2	20	2·832	0·8959	34·78	25·55	9·23	231	129	102
		30	2·785	0·8857	34·62		9·07	227	125	102
		40	2·737	0·8755	34·43		8·88	222	121	101
		50	2·694	0·8652	34·29		8·74	219	117	102
0·0297	81·34	20	2·687	0·8916	32·84	25·84	7·00	236		

Tabelle 6. Messungen an Substanzen der Gruppe 3.

x	$\overline{M}$	t°	ε	d	$\overline{P}$	$(1-x)P_0$	xP	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
1. Anilin. $B = 15000$. $\mu = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-18}$.										
1	93·06	20	6·979	1·021				60·67		
		30	6·751	1·013				60·35		
		40	6·523	1·005				59·99		
		50	6·295	0·997				59·58		
0·1095	79·70	20	2·689	0·8946	32·09	23·70	8·39	76·6	51·7	24·9
		30	2·648	0·8847	31·94		8·24	75·3	50·0	25·3
		40	2·605	0·8748	31·75		8·05	73·5	48·4	25·1
		50	2·563	0·8648	31·56		7·86	71·8	46·9	24·9
2. Benzoesäure-Methylester. $B = 19900$. $\mu = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$.										
1	136·06	20	6·633	1·090				81·46		
		30	6·428	1·081				81·08		
		40	6·222	1·072				80·63		
		50	6·027	1·063				80·18		
0·0739	82·33	20	2·656	0·9010	32·50	24·64	7·86	106·4	67·3	38·5
		30	2·614	0·8902	32·35		7·71	104·3	65·5	38·8
		40	2·572	0·8793	32·19		7·55	102·2	63·5	38·7
		50	2·656	0·8685	32·04		7·40	100·1	61·5	38·6
0·0385	80·29	20	2·467	0·8886	29·68	25·59	4·09	106·3		

[1]) Bei Diphenyl war eine Abnahme von P mit der Temperatur nicht messbar, ebenso bei der benutzten Lösung von Diphenylamin in Benzol. Die Messungen am Diphenyläther finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

x	$\overline{M}$	t^0	ε	d	$\overline{P}$	$(1-x)P_0$	xP	P	$P'=\frac{B}{T}$	P''
3. ortho-Ester. $B=6600$. $\mu=1{\cdot}0\cdot10^{-18}$.										
0·0489	81·5	20	2·389	0·8986	28·74	25·31	3·43	70·10	22·60	47·50
		50	2·316	0·8676	28·63		3·32	68·00	20·60	47·50
4. meta-Ester. $B=35500$. $\mu=2{\cdot}4\cdot10^{-18}$.										
0·0368	80·9	20	2·645	0·8942	32·04	25·63	6·41	174·1	120·7	53·4
		30	2·604	0·8842	31·88		6·24	169·7	116·8	52·9
		40	2·565	0·8743	31·71		6·08	165·3	113·0	52·3
		50	2·531	0·8644	31·62		5·99	162·9	109·3	53·6
0·0346	80·58	20	2·620	0·8928	31·69	25·69	6·00	173·4	121·8	51·6
		30	2·586	0·8828	31·56		5·87	169·8	117·7	52·1
		40	2·550	0·8727	31·40		5·71	165·0	113·9	51·1
		50	2·511	0·8626	31·30		5·61	162·1	110·3	51·8
0·0084	78·66	20	2·363	0·8818	27·87	26·39	1·49	175·9		
5. para-Ester. $B=66000$. $\mu=3{\cdot}3\cdot10^{-18}$.										
0·00913	78·7	20	2·425	0·8807	28·80	26·37	2·43	266	226	40
		50	2·346	0·8522	28·61		2·24	245	205	40
6. α-aminovaleriansäure-Ester. $B=14000$. $\mu=1{\cdot}6\cdot10^{-18}$.										
0·0593	81·9	20	2·588	0·8812	32·15	25·01	7·14	120	48	72
7. δ-aminovaleriansäure-Ester. $B=44000$. $\mu=2{\cdot}7\cdot10^{-18}$.										
0·0179	79·00	20	2·500	0·8801	29·90	25·90	4·00	223	151	72
		30	2·471	0·8710	29·80		3·90	218	146	72
		40	2·440	0·8618	29·75		3·85	215	141	74
		50	2·409	0·8525	29·65		3·75	209	137	72

bei höher schmelzenden Substanzen ein Kondensator wie Fig. 1 benutzt. Die Substanz wurde vorsichtig eingeschmolzen. Die Resultate, deren Genauigkeit allerdings nicht so gross ist, wie die der Messungen an Flüssigkeiten, finden sich in Tabelle 7, der Vergleich von P_{fest} mit P'' und der optischen Molekularrefraktion in Tabelle 3 (Teil I, S. 144).

Über die Genauigkeit der Ergebnisse ist folgendes zu sagen: Der von EBERT[1]) erwähnte grösste Unsicherheitsfaktor, der dadurch entsteht, dass an Stelle der klassischen Statistik die Quantenstatistik benutzt werden kann, ist inzwischen gegenstandslos geworden, da die neue Quantenmechanik ebenfalls zum klassischen Verteilungs-

[1]) L. EBERT, Z. physikal. Chem. **114**, 430. 1925.

Tabelle 7. Molekularpolarisation einiger fester Stoffe.

Substanz	t in Grad	ε	d	P
Diphenyl	17	2·57	1·120	47·3
Diphenylmethan	20	2·47	1·090	50·8
Diphenyläther	20	2·68	1·148	53·2
Diphenylamin	25	2·97	1·148	58·4
Benzophenon	20	3·16	1·146	66·5
o-aminobenzoesäure-Ester	15	3·14	1·228	51·2
m-Ester	20	3·52	1·232	56·0
p-Ester	20	3·48	1·216	56·2

faktor führt. Die Genauigkeit der DK-Messungen beträgt etwa 0·3%, die Werte der einzelnen Messreihen untereinander dürften noch genauer sein. Dem entspricht auch die Genauigkeit der Werte von P bei reinen Substanzen oder $\overline{P}$ bei den Lösungen. Für P', P'' und für μ folgt daraus bei reinen Substanzen eine Fehlergrenze von einigen Prozent. Die aus Messungen an verdünnten Lösungen erhaltenen Werte können natürlich nicht so genau sein, immerhin schätze ich die Ungenauigkeit der Werte von P und μ bei den Substanzen mit grossen Momenten auf nicht mehr als 10%, während sie auch bei den Substanzen mit kleinen Momenten $0{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ nicht übersteigen dürfte. Dies entspricht einer Ungenauigkeit in P'' von etwa 10 cm³.

Bei der Berechnung der Momente aus den Tabellen 4 bis 6 wurde die Molekularpolarisation des Benzols als temperaturunabhängig angenommen und ein Mittelwert eingesetzt. Bei den Messungen am reinen Benzol (Tabelle 1) ist jedoch noch ein kleiner Gang zu erkennen. Man kann diesen, unabhängig von seiner Ursache, bei der Berechnung der Momente berücksichtigen; dadurch werden sie, soweit es sich um Messungen an verdünnten Lösungen handelt, um $0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ grösser werden. (Die Werte für P'' werden um etwa 10% bis 15% kleiner.) Für die nachfolgenden Betrachtungen über die Beziehungen zwischen dem Dipolmoment und der chemischen Konstitution bleibt dieser Einfluss ohne wesentliche Bedeutung, da er auf alle Momente im gleichen Sinne wirkt. Immerhin sollte man aber bei derartigen Betrachtungen nur solche Werte von Dipolmomenten vergleichen, die nach derselben Methode gewonnen sind und sich genügend unterscheiden.

C. Diskussion der Resultate.

1. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Für die hier untersuchten Substanzen sind ausser beim Anilin und beim Äthyläther noch keine anderen Messungen der Dipolmomente veröffentlicht worden. Beim Anilin hat SMYTH[1]) bei 18° $1{\cdot}27 \cdot 10^{-18}$ und bei 75° $1{\cdot}35 \cdot 10^{-18}$ angegeben. Da aber diese Messungen an der reinen Flüssigkeit ohne Berücksichtigung der Assoziation ausgeführt worden sind, was bei Anilin nicht zulässig ist (vgl. Tabelle 2) möchte ich den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert von $1{\cdot}6 \cdot 10^{-18}$ für besser begründet halten.

Tabelle 8.
Dipolmoment von Äther nach verschiedenen Beobachtern.

$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode
0·84	DEBYE[3])	Temperaturabhängigkeit der $DK_{flüssig}$
1·22	LANGE	P aus Lösung, P'' optisch
1·27	LERTES	Dipolrotationseffekt
1·43	ISNARDI	Nach GANS aus $DK_{flüssig}$ berechnet
1·42	SMYTH	Nach GANS aus $DK_{flüssig}$ berechnet
1·51	SMYTH	Nach GANS aus DK_{Dampf} berechnet
0·99	SÄNGER	Temperaturabhängigkeit der DK_{Dampf}
1·04	ESTERMANN	Temperaturabhängigkeit der $DK_{flüssig}$

Interessanter ist der Fall des Äthyläthers. Hier liegt eine grössere Anzahl von Messungen vor, die in Tabelle 8 zusammengestellt sind. Von diesen Werten dürften die beiden letzten, die innerhalb der praktisch erreichbaren Genauigkeit übereinstimmen, als die besten anzusehen sein. Es zeigt sich also, dass die optische Bestimmung von P'' zu sehr erheblichen Fehlern Veranlassung geben kann[2]), dass aber andererseits bei Flüssigkeiten, bei denen die an der Lösung gemessene Molekularpolarisation mit der an der reinen Flüssigkeit erhaltenen übereinstimmt, auch der Temperatureffekt der $DK_{flüssig}$ das richtige Moment gibt. Das abweichende Ergebnis von DEBYE rührt offenbar daher, dass die alten, der Berechnung zugrunde gelegten Messungen, besonders die bei tiefen Temperaturen, zu ungenau sind, oder dass bei den tiefen Temperaturen vielleicht schon

[1]) C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2151. 1924. [2]) Siehe auch R. SÄNGER, loc. cit. [3]) Von DEBYE aus den in der Literatur vorhandenen DK-Messungen berechnet.

eine Korrektion im Sinne der Theorie von Gans erforderlich wird. Die nach Gans berechneten Monate sind wie in Teil I erwähnt, aus theoretischen Gründen nicht einwandfrei. Auch der aus dem Dipolrotationseffekt gefundene Wert dürfte mit einem grösseren Fehler behaftet sein.

2. Dipolmomente und chemische Struktur.

In nachstehender Tabelle 9 sind die Dipolmomente der drei Gruppen von Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 9.

Gruppe 1		Gruppe 2		Gruppe 3	
Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
Äthyläther . . .	1·0	Diphenyl . .	$<0{\cdot}4$	Anilin	1·6
Äthyl-isoamyl-äther	1·2	Diphenyl-methan . .	$<0{\cdot}4$	Methylbenzoat	1·8
Diisoamyläther	1·0	Diphenyl-äther	1·0	*o*-Aminobenzoesäuremethyl-ester	1·0
Diphenyläther .	1·0	Diphenyl-amin	1·3	*m*-Ester	2·4
Anisol	0·8	Benzo-phenon . .	2·5	*p*-Ester	3·3
Phenetol	1·0			*α*-Aminovaleriansäuremethyl-ester	1·6
				δ-Ester	2·7

Beim Vergleich der Äther untereinander ergibt sich, dass die symmetrischen Äther alle dasselbe Moment haben. Es rührt also offenbar vom Sauerstoffatom her. Der asymmetrische Äthylamyläther hat, seiner Struktur entsprechend, ein grösseres Moment. Die gemischten Äther Anisol und Phenetol verhalten sich etwas anders, unterscheiden sich aber auch durch die fehlende Übereinstimmung von P bei Lösung und Flüssigkeit von den anderen Äthern.

Der Vergleich der zweiten Gruppe zeigt, dass das fast symmetrische Diphenyl durch die Einführung einer CH_2-Gruppe nur wenig verändert wird. Dagegen ruft ein O-Atom (wie beim Wasser) ein deutliches Moment, also eine Asymmetrie, hervor. Ähnlich wirkt die NH-Gruppe, während die CO-Gruppe ein viel stärkeres Moment erzeugt.

Besonders interessant sind die di-substituierten Benzolderivate, die eine positive und eine negative Gruppe enthalten. Das Moment des *o*-Esters ist kleiner als das von Anilin oder Methylbenzoat, das des *p*-Esters ungefähr gleich der Summe beider Momente. Ein ana-

loges Verhalten hat kürzlich Williams[1]) bei den Nitrotoluolen und Smyth[2]) bei den Kresolen gefunden:

Toluol	$\mu = 0{\cdot}4$ bis $0{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$		
Nitrobenzol	$\mu = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$	Phenol	$\mu = 1{\cdot}73 \cdot 10^{-18}$
o-Nitrotoluol	$\mu = 3{\cdot}75$	*o*-Kresol	$\mu = 1{\cdot}54$
m-Nitrotoluol	$\mu = 4{\cdot}2$	*m*-Kresol	$\mu = 1{\cdot}75$
p-Nitrotoluol	$\mu = 4{\cdot}5$	*p*-Kresol	$\mu = 1{\cdot}81$.

Wenn auch bei diesen Reihen die Unterschiede wegen des geringen Einflusses der CH_3-Gruppe, die ja nicht so ausgesprochen positiv ist wie die NH_2-Gruppe, nicht so gross und wegen der Verwendung von R an Stelle von P'' nicht so sicher sind wie bei den Aminobenzoesäure-Estern, so gehen doch die Resultate in der gleichen Richtung[3]). Ob man dieses Verhalten, wie es Williams versucht, durch geometrische Addition der Momente der einzelnen Substituenten deuten kann, oder ob man noch einen polarisierenden Einfluss der Substituenten auf den Benzolring annehmen muss, lässt sich aus dem vorhandenen Material noch nicht entscheiden. Das letztere erscheint jedoch eher zuzutreffen, denn bei geometrischer Addition unter Annahme des Benzolrings als regelmässiges Sechseck erhält man nicht die experimentell gefundenen Werte, man müsste vielmehr für jeden Stoff eine andere Winkelstellung zwischen den Substituenten annehmen.

Schliesslich sind noch die Ester der beiden α- und δ-Aminovaleriansäuren zu erwähnen, die mit Rücksicht auf die Frage, ob die aliphatischen Ketten gerade oder zusammengebogen sind, interessant erscheinen. Nach den Ergebnissen bei den Benzolderivaten sollte man bei einer geraden Kette aus fünf C-Atomen erwarten, dass das Moment des δ-Esters grösser ist als das des α-Esters, während es bei einer zu einem Ring zusammengebogenen Kette umgekehrt sein sollte. Die experimentellen Ergebnisse sprechen also für die

[1]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928. [2]) C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030. 1927. [3]) Es sei hier noch bemerkt, dass die disubstituierten Benzolderivate mit zwei gleichen Substituenten, z. B. die Dinitrobenzole nach Williams und die Dihalogenbenzole nach Errera sich umgekehrt verhalten, bei diesen ist das Moment in der Orthostellung am grössten und wird in der Parastellung O oder sehr klein. Eine Ausnahme von dieser Regel scheinen nach einer neuen Veröffentlichung (Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 272. 1928) die Hydrochinonderivate zu machen.

gestreckte Kette, doch erscheinen noch weitere Untersuchungen zu dieser Frage wünschenswert. Sie sind leider wegen der Schwierigkeit der Darstellung solcher Verbindungen nicht leicht durchzuführen.

Zusammenfassung.

1. Eine Untersuchung der zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten angewendeten Methoden und ihrer Fehlerquellen ergibt, dass die Fehler, die durch die Verwendung der Molekularrefraktion oder der Polarisation im festen Zustand an Stelle des „Deformierungsanteils“ im Dipolmoment entstehen, recht erheblich werden können. Ferner wird gezeigt, dass die Verwendung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante im flüssigen Zustand zur Berechnung von Dipolmomenten benutzt werden darf, wenn es sich um nicht assoziierte Flüssigkeiten, z. B. Äther handelt.

2. Bei einer Anzahl von Äthern, Diphenylderivaten und Estern von Aminosäuren wurde die Temperaturabhängigkeit der D.K. einer verdünnten Lösung in Benzol gemessen und aus diesen Ergebnissen die Dipolmomente berechnet.

3. Einige Zusammenhänge zwischen elektrischem Dipolmoment und chemischer Struktur werden diskutiert.

Untersuchung elektrischer Dipolmomente von organischen Molekülen nach der Molekularstrahlmethode[1]).

Von

J. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 28.)

Die Molekularstrahlmethode wurde für die Ablenkung organischer Moleküle im inhomogenen elektrischen Feld ausgearbeitet und zum Vergleich der elektrischen Dipolmomente einiger organischer Substanzen benutzt. Die auf diesem Wege erhaltene Reihenfolge stimmt mit der aus anderen Bestimmungen erhaltenen überein, auch ergibt sich für die Grössenordnung der Momente der richtige Wert.

1. Allgemeines.

Für die Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten kommen folgende Methoden in Betracht:

1. Methoden, die auf der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten beruhen[2]),
2. die Untersuchung des Dipolrotationseffekts[3]),
3. die Elektrostriktionsmethode,
4. der Starkeffekt an Bandenspektren,
5. die Molekularstrahlmethode.

Unter allen diesen Methoden nimmt die Molekularstrahlmethode insofern eine Sonderstellung ein, als sie gestattet, das elektrische Moment einzelner Moleküle direkt zu untersuchen und infolgedessen von den Unsicherheiten der anderen Methoden frei ist.

Die Anwendung der Molekularstrahlmethode zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten ist zuerst von Kallmann und Reiche[4]), dann von Stern[5]) diskutiert worden. Die ersten Versuche sind von Wrede[6]) an den binären Salzen *KCl*, *KBr*, *KJ* und *TlCl* ausgeführt worden und haben für die Momente dieser Substanzen die richtige

---

[1]) Vorgetragen auf der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Kiel am 7. Juli 1928. [2]) Siehe voranstehende Arbeit. [3]) M. Born, Z. Physik **1**, 221. 1920. P. Lertes, Z. Physik **6**, 56. 1921. [4]) H. Kallmann und F. Reiche, Z. Physik **6**, 352. 1921. [5]) O. Stern, Physikal. Ztschr. **23**, 476, 1622; Z. Physik **39**, 761. 1926. [6]) E. Wrede, Z. Physik **44**, 261. 1927.

Grössenordnung ergeben[1]). Das Prinzip der Methode liegt darin, dass auf ein Molekül, das einen elektrischen Dipol trägt, in einem inhomogenen elektrischen Feld eine ponderomotorische Kraft wirkt. Infolgedessen wird ein Strahl aus derartigen Molekülen beim Durchgang durch ein solches Feld abgelenkt. Die Grösse dieser Ablenkung hängt ausser von den Versuchsbedingungen (Inhomogenität des Feldes, Strahldimensionen) noch von der Grösse des Dipolmoments, der Geschwindigkeit der Moleküle und dem Winkel zwischen der Feldrichtung und der Dipolrichtung ab. Im analogen magnetischen Fall, soweit er bisher untersucht ist, wurden einatomige Moleküle benutzt, die sich infolge der Quantenbedingungen nur in wenigen diskreten Winkeln zur Feldrichtung einstellen können. Daher wird ein solcher Atomstrahl in mehrere diskrete Strahlen aufgespalten und man erhält auf dem Auffänger mehrere getrennte Striche.

Handelt es sich jedoch um mehratomige Dipolmoleküle, so würde infolge der Wärmerotation der Moleküle das Dipolmoment zunächst verschwinden und erst durch den Einfluss des Feldes auf die Rotation wird ein der Feldstärke proportionales Moment erzeugt. Die Grösse dieses induzierten Moments hängt von der Rotationsgeschwindigkeit ab, die nach der Quantentheorie auch die Richtung der Molekülachse im Feld bestimmt. Da bei den grossen Trägheitsmomenten der organischen Moleküle und den verwendeten mittleren Temperaturen die Rotationsquantenzahlen schon recht gross sind, sind praktisch alle Rotationsgeschwindigkeiten und damit auch alle Stellungen im Feld möglich. Man erhält daher auch keine diskrete Aufspaltung, sondern, da Anziehungen und Abstossungen vorkommen, nur eine beiderseitige Verbreiterung des Strahles, die man mit Hilfe klassischer Ansätze berechnen kann.

Zur genauen Berechnung des Dipolmoments aus solchen Versuchen ist es nun erforderlich, die Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl zu messen. Dies ist bei den bisherigen Versuchen noch nicht möglich gewesen, daher konnte auch eine quantitative Berechnung des Moments noch nicht durchgeführt werden. Es ist aber möglich, wenn man unter sehr ähnlichen Bedingungen (gleiche Feldstärke und Inhomogenität des Feldes, gleiche Strahldimensionen sowie sehr ähnliche Geschwindigkeiten der Moleküle) arbeitet, die Verbreiterung des

[1]) Nach einer Notiz in der Nature (118, 555. 1926) hat auch R. J. Clark Ablenkungsversuche von Molekularstrahlen im elektrischen Felde ausgeführt, jedoch keine quantitativen Resultate erhalten.

Strahls direkt als Mass für das Dipolmoment aufzufassen. Man kann also die Dipolmomente von chemisch sehr ähnlichen Molekülen, z. B. von Isomeren, auf diesem Wege vergleichen.

Bei der Auswertung der Versuche ist noch zu berücksichtigen, dass infolge der Polarisierbarkeit der Moleküle (Deformierungsanteil P'' s. voranstehende Arbeit) das Feld ein weiteres Moment im Molekül erzeugt, das stets, unabhängig von der Rotation, parallel zum Feld steht und daher angezogen wird. Dieser Effekt ist auch bei dipolfreien Substanzen nachweisbar (siehe z. B. Fig. 5 und im Teil II). Bei Verwendung von Dipolmolekülen überlagert sich dann diese einseitige Ablenkung über die von den „natürlichen" Dipolen herrührende beiderseitige Verbreiterung.

2. Beschreibung der Apparatur.

Die Ausarbeitung der Apparatur erfolgte unter Benutzung der im hiesigen Institut gesammelten Erfahrungen über Molekularstrahlversuche, die in früheren Veröffentlichungen[1]) niedergelegt sind.

Fig. 1 gibt eine Skizze des endgültigen Apparates, in Fig. 2 ist der innere Teil („Metallapparat") genauer gezeichnet. Die Strahlen gehen vom Ofenspalt (1) aus. Durch den starr mit dem Ofen durch zwei Konstantanbänder (2) verbundenen Abbildespalt (3) wird ein schmales Bündel ausgeblendet. Dieses läuft dann durch ein elektrisches Feld, das in dem Kondensator (4), der aus Schneide- und Halbzylinder besteht, erzeugt wird, und wird schliesslich auf der mit flüssiger Luft gekühlten Auffangeplatte (5) aufgefangen. Das entstehende Bild wird mit Hilfe des Prismas (6) durch das Fenster (7) von aussen mit einem Mikroskop beobachtet.

Im folgenden seien die Einzelheiten der Apparatur näher beschrieben:

a) Ofen. Der Ofen besteht aus einem durchbohrten Stück Phosphorbronze (8), in das vorn ein Rohr (9) eingeschraubt ist, das den Ofenspalt (1) und den Heizkörper (10) trägt. Das andere Ende ist durch eine Hülse (11), in die die zu verdampfende Substanz (12) eingefüllt wird, verschlossen. Als Heizkörper dient ein platiniertes Röhrchen aus Verbrennungsglas. Durch diese Konstruktion hat der Ofen-

[1]) Vgl. besonders O. Stern, Z. Physik **39**, 751. 1926. F. Knauer und O. Stern, Z. Physik **39**, 764. 1926. A. Leu, Z. Physik **41**, 551. 1927 und die in diesen Arbeiten angegebene Literatur.

spalt die höchste Temperatur des ganzen Ofens. Das Thermoelement (13) (*Cu*-Konstantan) zur Messung der Ofentemperatur ist am Ende der Hülse, also an der kältesten Stelle angebracht, und misst infolgedessen die für den Dampfdruck der Substanz massgebende Temperatur. Am Block (8) sind die beiden Konstantanbänder (2) hart angelötet, die die starre Verbindung zum Abbildespalt herstellen.

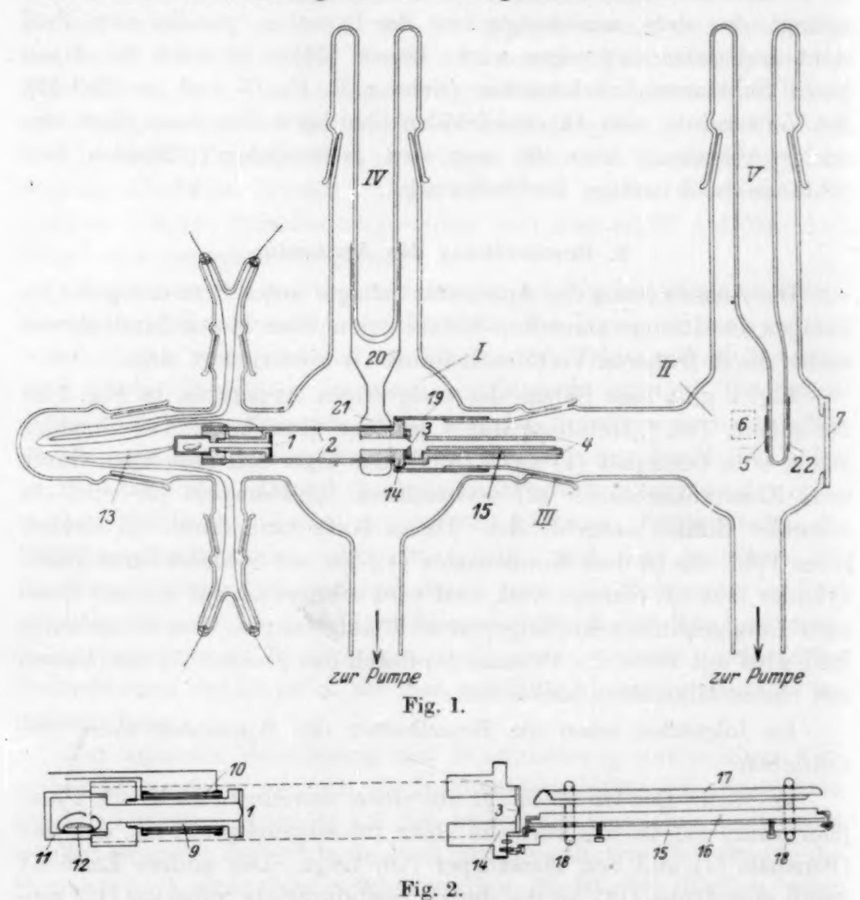


Fig. 1.

Fig. 2.

b) **Abbildespalt und Kondensator.** Der Abbildespalt sitzt ebenfalls in einem Block aus Phosphorbronze (14) von ovalem Querschnitt, an dem die den Ofen tragenden Konstantanbänder ebenfalls hart angelötet sind. An ihm ist auch der Schneidenträger (15) des Kondensators angeschraubt. Die Schneide (16), eine dreieckige Messing-

schiene mit einem eingelegten Draht von 0·5 mm Radius, ist mit zwei Schrauben und zwei Winkeln justierbar am Träger befestigt. Der Halbzylinder (17), der die äussere Belegung des Kondensators bildet, ist mit Hilfe von zwei U-förmig gebogenen Glasstäbchen (18) isoliert am Träger befestigt.

c) Glasapparat. Der Glasapparat besteht aus zwei Teilen, dem Ofenraum (I) und dem Feldraum (II), die durch den Schliff (III) verbunden sind. Auf die Verlängerung des Innenschliffs ist eine Messinghülse (19) aufgesetzt, in die der Metallapparat mit dem am Träger des Abbildespaltes (14) befindlichen Gewinde eingeschraubt wird. Auf diese Weise sind der Ofen- und der Feldraum bis auf ihre Verbindung durch den Abbildespalt völlig voneinander getrennt. Hierdurch wird verhindert, dass Streustrahlung aus dem Ofenraum in den Feldraum gelangt und dort das Vakuum verschlechtert. Auf dem Dewargefäss (IV), das ebenso wie das Dewargefäss (V) aus Jenaer Felsenglas hergestellt ist, sitzt eine Messinghülse (20), die unten eine federnde Zange (21) trägt, mit der der Metallapparat, der von dieser Zange gehalten wird, gekühlt werden kann. Zur Erzielung eines besseren Wärmekontakts ist das Innenrohr von (IV) verkupfert. Das Dewargefäss (V) trägt ebenfalls eine Messinghülse (22), an der das aus einer polierten Nickelplatte bestehende Auffangeblech befestigt ist. Die Zuleitung zur Ofenheizung und zum Thermoelement sind aus Fig. 1 ersichtlich. Ofen- und Feldraum werden durch zwei Diffusionspumpen über zwei Quecksilberfallen (in der Figur nicht gezeichnet) evakuiert.

d) Elektrisches Feld. Zur Erzeugung der für das Feld erforderlichen Gleichspannung diente eine kleine Kondensatormaschine nach Wommelsdorf mit Motorantrieb. Zur Konstanthaltung der Spannung, die mit einem elektrostatischen Voltmeter von Hartmann & Braun gemessen wurde, wurde die Maschine durch einen hohen Widerstand überbrückt, so dass sie dauernd mit mässiger Belastung lief und nach etwaigen Funkenentladungen die Normalspannung in wenigen Sekunden wieder erreichte. Der geerdete Pol der Maschine wurde über das Thermoelement mit dem Metallapparat und der Schneide verbunden, die Hochspannung wurde durch einen seitlichen Stutzen mit durchgeschmolzenem Draht dem Halbzylinder zugeführt. Fig. 3 zeigt einen Querschnitt durch den Kondensator. Zur Berechnung der Feldstärke und Inhomogenität an der Stelle der Strahlmitte wurde die Anordnung als Zylinderkondensator betrachtet.

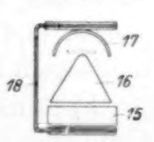


Fig. 3.

e) Dimensionen des Apparates und Versuchsbedingungen. Der Ofenspalt war 1 mm lang und 0·01 mm breit, der Abbildespalt $2 \times 0{\cdot}02$ mm. Der Abstand Ofenspalt—Abbildespalt betrug 6 cm, die Länge des Kondensators 6 cm und die gesamte Strahlenlänge 20 cm. Krümmungsradius der Schneide 0·5 mm, des Halbzylinders 2·5 mm. Abstand der Strahlmitte von der Schneide 0·3 mm. Angelegte Spannung bei allen Versuchen 21000 Volt = 70 ELS-CGS. Feldstärke an der Stelle des Strahles $E = 1{\cdot}63 \cdot 10^5$ Volt/cm, Inhomogenität $\frac{dE}{dr} = 2{\cdot}04 \cdot 10^6$ Volt/cm^2 = 6800 CGS. Ofentemperatur etwa 100° C.

3. Ausführung der Versuche.

a) Justierung. Da Ofenspalt, Abbildespalt und Kondensator starr miteinander verbunden waren, liess sich eine genaue Justierung ziemlich einfach erreichen. Zunächst wurde der Kondensator entfernt und Ofen- und Abbildespalt mittels eines Ablesemikroskops mit Fadenkreuzokular parallel gestellt. Zur weiteren Justierung wurde ein kleiner Hilfsapparat (Fig. 4) benutzt. Nach Anschrauben der Schneide wurde der Metallapparat im Justierapparat festgeschraubt und der Justierdraht (23), der durch die weit geöffneten Spalte hindurchgezogen war, mit Hilfe der beiden Justierschrauben (24) vor einem Messmikroskop in dem gewünschten Abstand parallel zur Schneide eingestellt. Dann wurden die oberen Backen der beiden Spalte vor dem Mikroskop vorsichtig bis an den Draht herangezogen. Sodann wurde der Draht herausgenommen, Ofen- und Abbildespalt auf die erforderliche Breite eingestellt und der Halbzylinder des Kondensators mit den beiden Glasträgern befestigt.

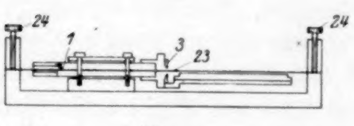


Fig. 4.

b) Sonstige Vorbereitungen. Die Substanz wurde in kleine Glasfläschchen gefüllt und in die Hülse (11) des Ofens hineingetan. Dann wurde der Metallapparat in das Messingrohr (19) eingeschraubt, worauf beide Teile des Glasapparats zusammengesetzt wurden. Das Auffangeblech wurde vor jedem Versuch poliert und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

c) Verlauf der Versuche. Während des Auspumpens wurde das Auffangerohr auf etwa 150° erwärmt, um das Niederschlagen von Dämpfen auf dem Blech zu verhindern. Nachdem ein genügendes

Vakuum erreicht war, wurden die Quecksilberfallen und das Dewargefäss (IV) gekühlt und die Heizung des Ofens eingeschaltet. Hat der Ofen die Versuchstemperatur erreicht, so wird die Hochspannung eingeschaltet und das Auffangerohr (V) mit flüssiger Luft gekühlt. Das obere und untere Ende der Striche (der diesen Stellen entsprechende Teil des Strahls verläuft in so schwachen Feldern, dass keine Ablenkung stattfindet) erscheinen nach 1 bis 2 Minuten, der mittlere Teil nach 5 bis 15 Minuten, je nach der Grösse der Ablenkung. Zur Kontrolle wurden auch Striche ohne Feld hergestellt, siehe z. B. Fig. 8 links. Strichbreite und Ablenkung wurden mit einem Mikroskop mit Okularskala ausgemessen.

4. Versuchsergebnisse.

Zur Untersuchung mit dieser Apparatur waren solche Substanzen geeignet, deren Dampfdruck in der Gegend von 100° C von der Grössenordnung einiger Millimeter war. Um gleichzeitig eine Kontrolle der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Bestimmung von Dipolmomenten nach der Dielektrizitätskonstantenmethode zu haben, wurden unter den dort untersuchten Substanzen folgende zwei Reihen ähnlicher Stoffe ausgewählt:

1. Diphenyl, Diphenylmethan, Diphenyläther und Diphenylketon (Benzophenon),

2. ortho-, meta- und para-Aminobenzoesäuremethylester.

Einige photographische Aufnahmen von abgelenkten bzw. verbreiterten Strichen sind in den Fig. 5 bis 9 wiedergegeben. Es ist deutlich zu sehen, dass die Stärke der Verbreiterung und Ablenkung bei den einzelnen Substanzen ganz verschieden ist. Wenn es auch zunächst noch nicht möglich ist (siehe S. 162), das elektrische Moment der

Tabelle 1. Ergebnisse der Molekularstrahlversuche.

Substanz	Abbildung des Strichs Nr.	Seitliche Verschiebung in mm	Maximale Breite in mm	μ aus DK
Diphenyl	5	etwa 0·1	etwa 0·15	—
Diphenylmethan . .		„ 0·1	„ 0·15	$< 0{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$
Diphenyläther . . .	6	„ 0·1	„ 0·30	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$
Diphenylketon . . .	7	„ 0·15	„ 0·6	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$
ortho-Ester		„ 0·1	„ 0·25	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$
meta-Ester	8	„ 0·1	„ 0·5	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$
para-Ester	9	„ 0·1	„ 0·65	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$

Moleküle aus den Ablenkungsbildern genau zu berechnen, so kann man doch mit ihrer Hilfe die Momente der Grösse nach ordnen, da alle Versuche unter den gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind. Man erhält also die in Tabelle 1 angegebene Reihenfolge.

Diphenyl und Diphenylmethan haben also jedenfalls sehr kleine Momente, Phenyläther und Benzophenon wesentlich grössere. Bei den Aminobenzoesäureestern wächst das Moment in der Reihenfolge ortho-, meta-, para-Verbindung. Die Molekularstrahlversuche bestä-

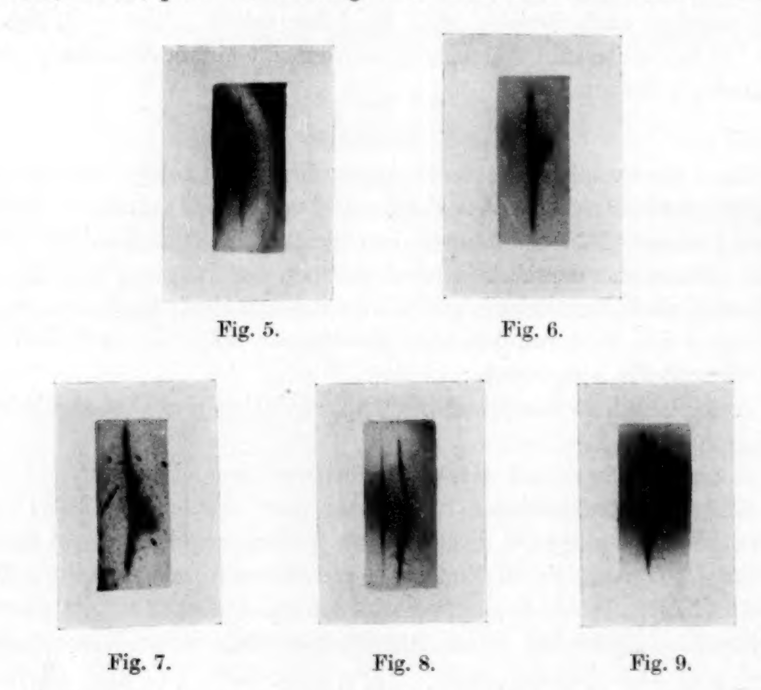


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

tigen also die aus den Messungen der Dielektrizitätskonstanten erhaltene und in der voranstehenden Arbeit mitgeteilte Reihenfolge der Dipolmomente. Eine überschlagsmässige Auswertung der Ablenkungsbilder gibt Momente von der Grössenordnung 10^{-18} CGS, steht also in Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Resultaten.

An dieser Stelle sei noch auf folgenden Umstand hingewiesen: Aus Tabelle 3 der voranstehenden Arbeit ergibt sich, dass bei Benzophenon und Diphenylmethan die Werte von R bzw. P_{fest} nahezu gleich sind, während der aus dem Temperatureffekt bestimmte Wert von

P'' bei Benzophenon doppelt so gross ist wie bei diesen Substanzen. Auch die Molekularstrahlversuche bestätigen dieses Resultat, denn wie Tabelle 1 sowie die Fig. 5 und 7 zeigen, ist beim Benzophenon die seitliche Verschiebung, die ein Mass für P'' darstellt, wesentlich grösser als beim Diphenylmethan. Es folgt somit auch aus den Molekularstrahlversuchen, dass der aus dem Temperatureffekt bestimmte Wert von P'' den auf anderen Wegen erhaltenen Werten vorzuziehen ist.

5. Zusammenfassung.

Von Diphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon und Diphenyläther, sowie von ortho-, meta- und para-Aminobenzoesäureestern wurden Molekularstrahlen in einem inhomogenen elektrischen Feld abgelenkt. Die aus diesen Versuchen erhaltene Reihenfolge der Dipolmomente stimmt mit der aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante erhaltenen überein.

Heliumuntersuchungen. II.

Anwendung des empfindlichen Heliumnachweises auf Fragen der Elementumwandlung.

Von

Fritz Paneth und Kurt Peters.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 28.)

Mit einer besonders empfindlichen Methode werden die Angaben der Literatur über eine Heliumbildung als Folge künstlicher Elementverwandlung nachgeprüft. Es werden die Vorsichtsmassregeln angegeben, die bei solchen Versuchen beachtet werden müssen. Werden diese eingehalten, so kann keine Heliumbildung beobachtet werden, die die Grössenordnung 10^{-10} cm³ erreicht. Die Methode des hochempfindlichen Heliumnachweises wird auch auf Probleme der natürlichen Elementumwandlung angewendet.

Wir haben in Mitteilung I eine Methode beschrieben, welche den Nachweis von Helium bis herunter zur Grössenordnung 10^{-10} cm³ gestattet[1]). Wenn man auf die Erreichung einer so hohen Empfindlichkeit verzichtet, kann die Methode nicht unbeträchtlich vereinfacht werden und bietet dann gegenüber den früher beschriebenen Verfahren zum Heliumnachweis den Vorteil eines sehr zuverlässigen und doch raschen Arbeitens; in dieser vereinfachten Form haben wir die Methode zur Analyse von Erdgasen[2]) und zur Altersbestimmung von Meteoriten[3]) verwendet.

Eine Inanspruchnahme der Methode bis zur äussersten Grenze ihrer Leistungsfähigkeit war aber bei der Untersuchung von Fragen der Elementumwandlung nötig; gerade diese Probleme waren es, derentwegen wir uns bemüht haben, die Methode so empfindlich wie irgend möglich zu gestalten, und zwar aus folgendem Grunde.

Es gibt in der Literatur eine grosse Anzahl von Beobachtungen, bei denen das Auftreten von Helium als Folge einer künstlichen Elementverwandlung beschrieben worden ist. Diese Beobachtungen sind zwar von verschiedenen Seiten bestritten worden, gegenüber den

---

[1]) F. Paneth und K. Peters, Z. physikal. Chem. **134**, 353. 1928. [2]) F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters, Z. anorgan. Chem. 1928. [3]) F. Paneth, H. Gehlen und P. L. Günther, Z. Elektrochem. 1928.

negativen Resultaten kann aber immer der Einwand erhoben werden, dass die Versuchsbedingungen bei der Nachprüfung nicht ebenso günstig gewesen wären wie bei den Originalversuchen und dass deshalb keine zur Beobachtung genügende Heliummenge entstanden sei. Dieser Einwand, der tatsächlich immer von neuem gemacht worden ist, lässt sich schwer direkt widerlegen[1]). Wenn es aber gelingt, eine Nachweismethode für Helium zu entwickeln, welche noch den 1000sten bis 10000sten Teil jener Heliummenge, deren Neubildung in den Originalversuchen behauptet worden ist, zu entdecken vermag, so dürfte ein negatives Ergebnis völlig beweisend sein, da man nicht wird annehmen können, dass ein geringes Abweichen von den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen die Ausbeute sofort auf einen so verschwindenden Bruchteil heruntergedrückt hat. Mit einer so verfeinerten Methode hofften wir ferner auch die eventuellen Fehlerquellen der früheren Versuche aufdecken zu können, und schliesslich schien es uns auch unabhängig von den bereits in der Literatur vorliegenden, teils positiven, teils negativen Beobachtungen nicht zwecklos, die Beständigkeit der chemischen Elemente bis zu der äussersten mit den heutigen Hilfsmitteln erreichbaren Grenze zu prüfen.

Die Entstehung von Helium spielt bekanntlich auch bei den Fragen des natürlichen Elementzerfalls eine sehr wichtige Rolle, und manche dieser Fragen sind auch heute noch ungeklärt; so ist z. B. die Herkunft des Heliums in Kalium- und Berylliumsalzen noch völlig dunkel. Auch auf diese verwandten Probleme haben wir unsere empfindliche Methode anzuwenden versucht, worüber am Ende dieser Mitteilung berichtet wird.

1. Nachprüfung der Versuche über eine Entstehung von Helium beim Bombardieren von Salzen mit Kathodenstrahlen.

(Experimentell bearbeitet von H. Gehlen.)

In dem bekannten Buch von J. J. Thomson über Strahlen positiver Elektrizität finden sich ausführliche Angaben darüber, dass beim Bombardieren von Alkalisalzen (und zwar besonders von Kaliumjodid) mit Kathodenstrahlen regelmässig Helium auftritt[2]). Diese Angaben

[1]) Vgl. A. C. G. Egerton, Proc. Royal Soc., London, Ser. A **91**, 180. 1915; A. Piutti, Z. Elektrochem. **28**, 452. 1922. [2]) J. J. Thomson, Rays of positive Electricity, Longmans, London 1913, S. 122ff. Siehe ferner auch J. N. Collie und H. J. Patterson, J. Chem. Soc. London **103**, 419. 1913. J. N. Collie, H. J. Patterson und I. Masson, Proc. Royal Soc., London [A] **91**, 30. 1915. R. W. Riding und E. C. C. Baly, Proc. Royal Soc., London [A] **109**, 186. 1925.

sind fast unverändert auch noch in der zweiten Auflage dieses Buches (1921) wiederholt. R. STRUTT, welcher andere Versuche über künstliche Elementverwandlung widerlegte[1]), hat die Richtigkeit der Beobachtungen von J. J. THOMSON trotzdem für möglich gehalten, da die Empfindlichkeit der Kanalstrahlanalyse besonders hoch sei.

Ein Vergleich mit unserer spektroskopischen Methode ergibt, dass diese noch wesentlich empfindlicher ist als die THOMSONsche Kanalstrahlanalyse. THOMSON gibt an[2]), dass er leicht die Heliummenge erfassen kann, die in 1 cm³ Luft vorhanden ist und dass die Menge Helium, die er bei seinen Umwandlungsversuchen als neu entstanden betrachtet, diesen Wert gelegentlich erreicht hat; das sind $5 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium. Die Empfindlichkeitsgrenze unserer Methode liegt bei 10^{-10} cm³ Helium, bzw. in komplizierteren Versuchen, bei denen minimale Verunreinigungen durch Luft nicht ganz auszuschliessen sind, bei 10^{-9} cm³. Der 5000ste Teil der Heliummenge, die THOMSON beobachtet hat, konnte uns demnach nicht entgehen.

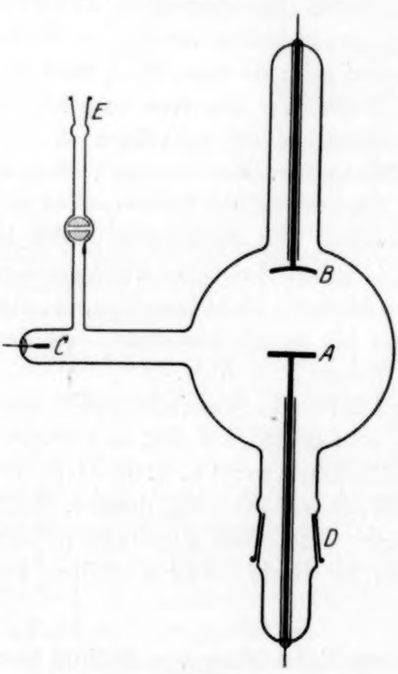


Fig. 1.

Die Versuche wurden in naher Anlehnung an die von THOMSON beschriebene Anordnung in einer Entladungsröhre der in Fig. 1 gezeichneten Form ausgeführt. Die Antikathode *A* ist mit Hilfe des Schliffs *D* herausnehmbar und besteht aus einem Aluminiumteller, der mit einem Platinblech bedeckt ist. Die Kathode *B* und die Anode *C* sind ebenfalls aus Aluminium gefertigt.

Vor der Untersuchung wurde das Salz geschmolzen und ein Teil des Schmelzkuchens mit Platindraht auf der Antikathode befestigt. Hierauf wurde die Antikathode in die Röhre eingesetzt und diese mit dem Schliff *E* an die in Mitteilung I beschriebene und in Fig. 1 (S. 358)

---

[1]) R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] 89, 499. 1914. [2]) J. J. THOMSON, loc. cit., S. 123.

abgebildete Universalapparatur zum Heliumnachweis angeschlossen. Jetzt wurde mit Wasserstoff gründlich ausgespült und dann solange evakuiert, bis Kathodenvakuum erreicht war. Sodann wurde der Weg zur Pumpe geschlossen und das Salz auf der Anodenplatte während mehrerer Stunden der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Da hierbei viel Gas abgegeben wird, muss während dieser Zeit das an der Apparatur vorgesehene Kohlerohr in flüssiger Luft gekühlt werden. Die Entladung wurde durch einen kräftigen Funkeninduktor bewirkt.

Nach Ausschalten der Entladung wurde etwas Sauerstoff in die Apparatur hineingelassen und der während des Bombardements frei gewordene Wasserstoff in der früher beschriebenen Weise im Palladiumofen verbrannt. Durch Einlassen von Sauerstoff in das Entladungsrohr und ruckweises Öffnen des Hahnes bei gekühlten Kohlerohren wurde der gesamte Gasinhalt schliesslich in die Analysenapparatur überführt[1]) und in der Capillare spektroskopisch auf Helium geprüft. Die von uns ausgeführten Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Bombardiertes Salz	Dauer des Bombardements in Stunden	Helium
KCl	2·5	weniger als 10^{-9} cm³
KCl	6·5	weniger als 10^{-9} cm³
KJ	6·0	weniger als 10^{-9} cm³

[1]) Dieses Verfahren, Edelgase mit einem Hilfsgas zu transportieren, ist allgemein anwendbar und kann in vielen Fällen eine Pumpe ersetzen; es gelingt damit ohne Schwierigkeit, kleine Mengen von Edelgasen quantitativ aus einem grossen Volumen in ein kleines zu überführen. Die folgende schematische Fig. 2 möge dies erläutern. Man bringt durch Hahn 1 einige Millimeter eines leicht durch gekühlte Kohle adsorbierbaren Gases (z. B. O_2, N_2 oder Ar), oder eines durch flüssige Luft allein leicht kondensierbaren Gases (z. B. CO_2) zu dem Edelgas nach A, welches nach B „gepumpt" werden soll. Durch mehrmaliges kurzes Öffnen des Hahnes 2 lässt man das Gasgemisch sodann nach rechts strömen, wo das Hilfsgas in C kondensiert wird, während das Edelgas sich in B ansammelt. Mit weiteren kleinen Mengen Hilfsgas, die man in A einströmen lässt, kann das Edelgas quantitativ aus A nach B gebracht werden.

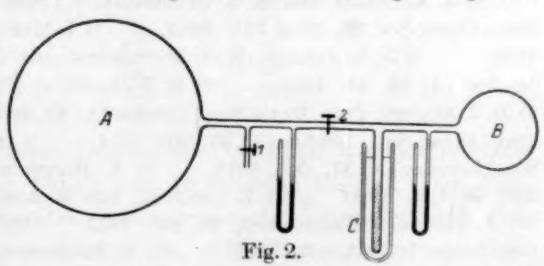


Fig. 2.

Wie man sieht, ist das Ergebnis völlig negativ, d. h. auch bei 6stündigem Bombardement von Kaliumchlorid und Kaliumjodid mit Kathodenstrahlen entsteht auch nicht der 5000ste Teil der Heliummenge, die THOMSON beobachtet hat. Ihr Ursprung muss daher ein anderer gewesen sein (siehe darüber am Schluss dieser Arbeit).

2. Nachprüfung der Versuche über die Entstehung von Helium beim Durchgang elektrischer Entladungen durch Wasserstoff.

Die Literatur über die Entstehung von Helium — und gelegentlich auch von Neon — beim Durchgang elektrischer Entladungen durch Wasserstoff ist bereits recht umfangreich. Wir wollen nur die wichtigeren Arbeiten besprechen. Die ersten Angaben stammen von COLLIE und PATTERSON[1]), MASSON[2]) und COLLIE, PATTERSON und MASSON[3]). Sie wurden bestritten von LAWSON[4]), STRUTT[5]), MERTON[6]), EGERTON[7]), PIUTTI und CARDOSO[8]), CARDOSO[9]), PIUTTI[10]), PIUTTI und BOGGIO-LERA[11]) und von ALLISON und HARKINS[12]), aber in jüngster Zeit mit Bestimmtheit wiederholt von RIDING und BALY[13]), die allerdings noch eine spezielle Hypothese über die Notwendigkeit der Anwesenheit von Stickstoff hinzufügten.

Wir haben die Nachprüfung in zwei verschiedenen Anordnungen vorgenommen, mit Metallelektroden und in einem Glasozonisator. Sehr wesentlich ist, dass bei beiden Versuchsanordnungen die Entladungsrohre vollständig unter Wasser lagen, so dass eine Erwärmung des Glases und dadurch entstehende Durchlässigkeit für atmosphärisches Helium ausgeschlossen war.

---

[1]) J. N. COLLIE und H. J. PATTERSON, J. Chem. Soc. London **103**, 419. 1913. Proc. Chem. Soc. **29**, 22 u. 217. 1913. [2]) I. MASSON, Proc. Chem. Soc. **29**, 233. 1913. [3]) J. N. COLLIE, H. J. PATTERSON und I. MASSON, Proc. Royal Soc., London [A] **91**, 30. 1915. [4]) R. W. LAWSON, Physikal. Ztschr. **14**, 938. 1913. [5]) R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] **89**, 499. 1914. [6]) T. H. MERTON, Proc. Royal Soc., London [A] **90**, 549. 1914. [7]) A. C. G. EGERTON, Proc. Royal Soc., London [A] **91**, 180. 1915. [8]) A. PIUTTI und E. CARDOSO, Gazz. chim. Ital. **50**, I, 5. 1920. [9]) E. CARDOSO, Atti R. Accad. Lincei [5], **31**, I, 28. 1922. [10]) A. PIUTTI, Z. Elektrochem. **28**, 452. 1922. [11]) A. PIUTTI und BOGGIO-LERA, Gazz. chim. Ital. **53**, 473. 1923. [12]) K. ALLISON und W. D. HARKINS, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 814. 1924. [13]) R. W. RIDING und E. C. C. BALY, Proc. Royal Soc., London [A] **109**, 186. 1925.

a) Versuche mit Metallelektroden.

Der zu diesen Versuchen verwendete Apparat ist in Fig. 3 abgebildet; er bestand aus einem U-Rohr mit Aluminiumelektroden. Die Art ihrer Einschmelzung und die Anordnung des Rohres unter Wasser sind aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich. Durch den rechts in der Figur gezeichneten Schliff stand das Rohr mit der Universalapparatur (Mitteilung I, S. 358) in Verbindung. In dieser wurde nach Beendigung der Versuche der Wasserstoff in einem Unterwassercalciumofen absorbiert und zuletzt in der beschriebenen Weise spektroskopisch auf Helium und Neon geprüft.

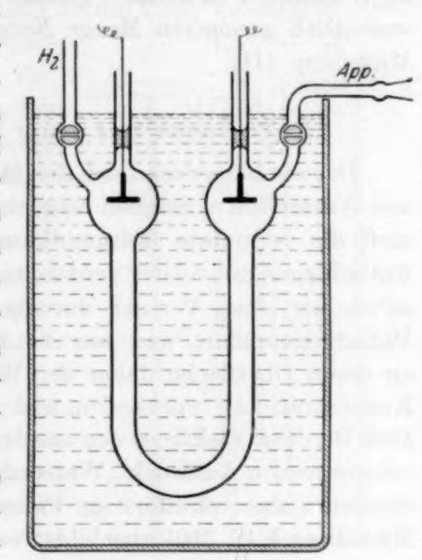


Fig. 3.

Über die ausgeführten Versuche gibt Tabelle 2 Aufschluss; der angewendete Strom war ein Wechselstrom von 50 Perioden/Sek.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	Wasserstoffdruck in mm	Spannung in Kilovolt	Stromstärke in Milliamp.	Zeit in Stunden
1	1	65	33	6
2	1	65	33	16
3	30	15	13	1
4	55	15	30	48
5	85	16	25	11
6	85	22	25	12

Die Aluminiumelektroden zerstäubten merklich, besonders stark beim Versuch Nr. 2 (1 mm Druck und 16 Stunden Dauer). Das Analysenergebnis war rein negativ; auch bei einer Versuchsdauer von 48 Stunden bei einer Stromstärke von 30 Milliamp. lag eine Neubildung von Helium, wenn sie überhaupt vorhanden war, unter 10^{-10} bis 10^{-9} cm³. Nur bei den ersten Versuchen mit neuen U-Rohren wurde eine Spur Helium (etwa 10^{-8} cm³) mit einer noch geringeren Menge Neon beobachtet. Die Tatsache, dass sich die auftretende

Heliummenge von Versuch zu Versuch verringerte, zeigte so gut wie sicher, dass es sich hier um Helium handelte, das an den Glaswänden adsorbiert war und durch die Wirkung der elektrischen Entladungen im Wasserstoff in Freiheit gesetzt wurde. Auch die Beimengung einer wesentlich geringeren Menge Neon spricht für diese Deutung (siehe Mitteilung III).

b) Versuche mit einer „Wasserstoffelektrode".

Da, wie immer man sich den Mechanismus einer Heliumentstehung aus Wasserstoff vorstellen mag, eine hohe Konzentration von Wasserstoff die vermutete Heliumbildung begünstigen muss, aber bei den Entladungen nur relativ verdünnter Wasserstoff zur Verwendung kam, haben wir einen Versuch durchgeführt, bei dem die Elektrode eine Palladiumcapillare war, aus der beständig Wasserstoff austrat, und an deren Oberfläche daher der Wasserstoff dauernd in viel höheren Konzentrationen vorhanden war als im Gasraum. Man kann wohl auch für diese Elektrode den aus der Elektrochemie wässriger Lösungen entnommenen Ausdruck ,,Wasserstoffelektrode" gebrauchen. Wir verwendeten eine spiralförmige Palladiumcapillare, wie sie in Fig. 2 der Mitteilung I (S. 360) abgebildet ist; diese wurde durch Widerstandsheizung auf Rotglut gehalten und liess pro Minute rund 50 cm^3 Wasserstoff aus dem Glasrohr in den Kolben einströmen; dieser Wasserstoff wurde durch einen angeschlossenen Calciumofen kontinuierlich absorbiert, so dass der Gasdruck im Kolben sich bei etwa 10 mm Quecksilberdruck hielt. Die Palladiumcapillare war mit einem Pol eines grossen Funkeninduktors verbunden, während der andere Pol zu einer in etwa 6 cm Abstand von der Palladiumcapillare in den Kolben eingeschmolzenen Platindrahtspirale führte. Während 5 Stunden wurden im Kolben Entladungen zwischen der rotglühenden und beständig vom Wasserstoff durchströmten Palladiumcapillare und der Platinspirale übergehen gelassen. Die darauf durchgeführte Heliumanalyse liess erkennen, dass eine etwa gebildete Heliummenge 10^{-7} cm^3 noch nicht erreicht hat. Eine tiefere Grenze kann bei diesem Versuch deswegen nicht angegeben werden, weil die Piceindichtung der Stromzuführungen nicht völlig luftdicht ist (vgl. Mitteilung I, S. 361, Anm. 1) und darum nach abgeschlossenem Versuch in der Capillare rund 10^{-8} cm^3 Neon-Helium vorhanden waren.

c) Versuche mit einem Ozonisator.

Um den Einwand zu entkräften, dass bei den Versuchen mit Metallelektroden eine etwa gebildete Heliummenge von dem zerstäubten Metall okkludiert worden sei und darum nicht beobachtet werden konnte, haben wir auch noch Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoff unter Vermeidung der Metallelektroden vorgenommen. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 4 ersichtlich. Der Apparat bestand im wesentlichen aus einer der üblichen Siemens-Ozonröhren, die in einen Trog mit Kühlwasser tauchte; dieses Kühlwasser diente gleichzeitig als Aussenelektrode. Der innere Teil der Röhre war mit Wasser gefüllt, in das die andere Stromzuführung eintauchte. Zum Schutz der Durchschmelzung der Glasröhre wurde das im Innern befindliche Wasser mit einer 5 cm hohen Schicht von flüssigem Paraffin überdeckt (siehe die Figur). Bei Belastungen über 16000 Volt wurde das Glas der Röhre von einem Funken durchschlagen und zertrümmert.

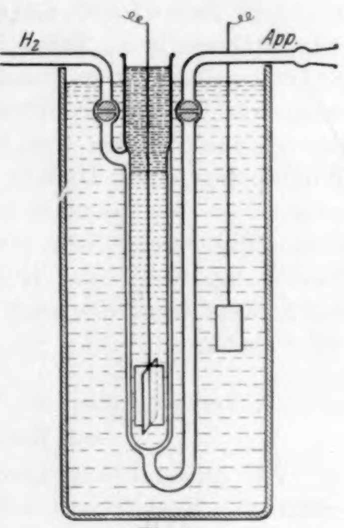


Fig 4.

Über die von uns ausgeführten Versuche mit Ozonröhren gibt die Tabelle 3 Auskunft.

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Wasserstoffdruck in mm	Spannung in Kilovolt	Stromstärke in Milliamp.	Dauer in Stunden
1	10	9	10	10
2	15	14·5	12	16
3	30	10		12
4	760	9	60	13
5	760	10		18
6	760	14	10	5

Bei Versuch 3 und 5 wurde ein grosser Funkeninduktor verwendet, bei den anderen Versuchen ein Siemens-Transformator 110/60000 Volt. Bei Versuch 6 wurde als Variante eine sehr häufige Unterbrechung der Entladung vorgenommen.

Nach Abschluss der Versuche wurde der Wasserstoff entweder durch einen Calciumofen absorbiert oder durch eine Palladiumcapillare

ausgesaugt. Das Ergebnis der Spektralanalyse war etwas verschieden, je nachdem ob frisch hergestellte Ozonröhren verwendet wurden, oder eine Röhre schon längere Zeit im Betrieb war. Im ersteren Fall erhielten wir in der Spektralcapillare regelmässig geringe Mengen (bis 10^{-8} cm^3) Neon-Helium mit deutlicher Heliumanreicherung gegenüber dem Luftverhältnis. Dieser Effekt verschwand aber völlig, wenn die Röhre bereits mehrere Stunden mit Wasserstoffüllung in Betrieb gewesen war. Es handelt sich demnach hier genau um denselben Effekt, den wir auch bei den oben beschriebenen Versuchen der elektrischen Entladung in einem U-Rohr mit Metallelektroden beobachtet hatten, nämlich um das Ausspülen eines im Glas gelösten Gemisches von Helium mit sehr wenig Neon. Ozonröhren, bei denen dieser Ausspüleffekt bereits abgeklungen war, lieferten völlig reine negative Resultate, und wir können daher die obere Grenze für eine Heliumbildung hier zu 10^{-10} cm^3 angeben.

3. Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoffverbindungen.

Wir haben bereits oben einen Versuch erwähnt, bei dem wir elektrische Entladungen auf Wasserstoff in höherer Konzentration, als er sich in den Entladungsröhren findet, haben einwirken lassen (Verwendung einer von Wasserstoff durchströmten Palladiumcapillare als Elektrode). Wenn man die Wirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoff hoher Konzentration prüfen will, könnte es am einfachsten scheinen, Entladungen durch komprimiertes Wasserstoffgas hindurchzuschicken. Die Ausführung solcher Versuche ist aber experimentell nur mit grossen Hilfsmitteln möglich, da der normale, unter Druck zur Verfügung stehende Bombenwasserstoff wegen seines geringen Luftgehaltes nicht brauchbar ist[1]). Auch haben uns einige Versuche, die wir mit einer Berthelotschen Bombe anstellten, gezeigt, dass sich solche Apparaturen kaum genügend vollständig entgasen lassen. Wir sind deshalb dazu übergegangen, den erwünschten kleineren Abstand der Wasserstoffatome nicht durch Druck zu erzeugen, sondern Wasserstoffverbindungen anzuwenden, von denen uns flüssiges Paraffin wegen seines hohen Isoliervermögens für unsere Versuche am geeignetsten erschien. Der Abstand der Wasserstoff-

---

[1]) Die nach unseren Versuchen vorhandenen 10^{-5} bis 10^{-4} cm^3 Luft in 1 Liter Wasserstoff machen Bombenwasserstoff für die geplanten Versuche schon unverwendbar.

atome in Paraffin ist, wie sich leicht berechnen lässt, etwa so gross, wie in Wasserstoffgas bei 1000 Atm., ein Druck, dessen Erzeugung bei gleichzeitiger Einhaltung des erforderlichen Reinheitsgrades allergrösste Schwierigkeiten bereiten würde.

Unsere Versuchsanordnung war folgende (Fig. 5). Der Kolben *G* ist durch einen mit flüssigem Paraffin gedichteten Schliff *K*, welcher das mit Quecksilber gefüllte Elektrodenrohr *J* trägt, oben verschlossen; er wird durch *M* evakuiert und mehrmals mit reinstem Wasserstoff ausgespült, während gleichzeitig das Paraffinbad *H*, das mit dem Schliff *C* über den Kolben geschoben ist, durch die Heizwicklung *D* auf 140° erhitzt wird, um den Reaktionsraum bis zur äussersten Grenze luftfrei zu machen. Dann lässt man unter fortdauerndem Pumpen durch den Hahn *N* aus dem Tropftrichter *O* langsam Quecksilber bis zum Niveau *E* eintropfen. (Dadurch wird gleichzeitig eine völlige Entfernung der im Quecksilber enthaltenen Luft erzielt.) Auf gleiche Weise wird dann aus *O* flüssiges Paraffin bis zum Niveau *F* eingefüllt und bei einer Temperatur des Bades von 140° im Vakuum, bzw. unter Ausspülen mit Wasserstoff, ausgekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur, das durch Nachfliessenlassen von kaltem Paraffin aus *A* beschleunigt werden kann, wird eine Funkenentladung eingeschaltet; diese geht über zwischen der Quecksilberfläche *E*, die durch eine Platineinschmelzung bei *B* mit dem einen Pol des Transformators verbunden ist, und der Platinelektrode am unteren Ende des Rohres *J*, die zum anderen Pol *L* führt, und durchschlägt dabei eine 5 bis 10 mm

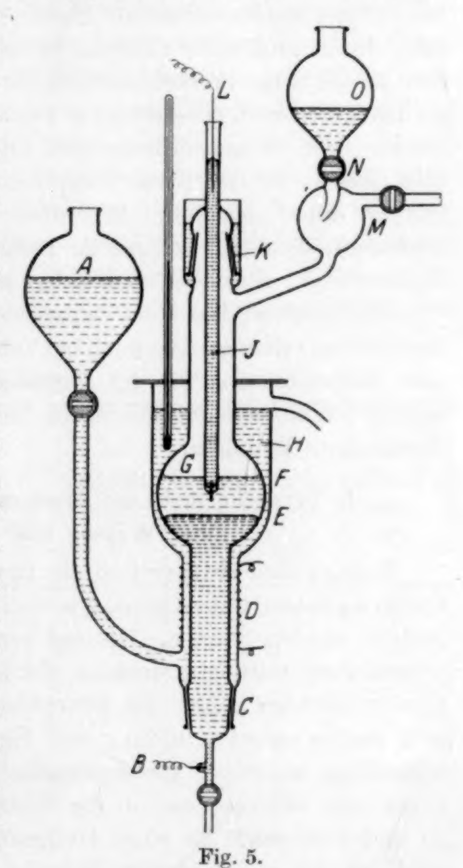


Fig. 5.

dicke Schicht von flüssigem Paraffin. Es wurde ein Siemens-Transformator 110/60000 Volt benutzt, wobei die Primärspannung eines 50periodigen Wechselstromes nahe bei 110 Volt gehalten wurde.

Nach einigen Minuten begann das Paraffin trübe und dunkel gefärbt zu werden, und seine stetig zunehmende Zersetzung führte zu einer Wasserstoffentwicklung, die nach 1stündigem Betrieb bereits 30 cm^3 pro Minute erreichte. Dieser Wasserstoff wurde bei einem Versuch durch glühendes Calcium absorbiert, bei einem anderen durch zwei 30 cm lange Palladiumcapillaren ausgesaugt. Sodann wurden die geringen Wasserstoffreste (unter 1 mm Druck), die dabei noch zurückblieben, mit Sauerstoffüberschuss an Palladiumschwamm verbrannt. Der Gasrest in der Spektralcapillare bestand aus 10^{-10} cm^3 Neonhelium ohne merkliche Heliumanreicherung; wir können daraus schliessen, dass eine eventuelle Heliumbildung auch bei diesen Versuchen von 1 Stunde Dauer sicher unter 10^{-9} cm^3 lag.

Wir glauben, dass diese Experimente über Entladungen in Paraffin den Schluss zulassen, dass auch bei Versuchen unter sehr hohen Drucken eine Heliumbildung bis zur Grössenordnung 10^{-9} cm^3 nicht zu erwarten ist, wenn nicht wesentlich höhere elektrische Spannungen zur Anwendung kommen.

4. Versuche über die Wirkung von β- und γ-Strahlen auf Wasser und Quecksilber.

Bekanntlich entsprechen die Energien der Strahlen radioaktiver Stoffe so hohen Potentialen, wie sie im Laboratorium noch nicht hergestellt werden können. Hierauf beruht ja der Erfolg der Atomzertrümmerung mittels α-Strahlen, der mit keiner anderen Energiequelle erreicht werden kann. Da α-Strahlen selber Heliumkerne sind, lässt sich eine eventuelle Bildung von Helium unter der Einwirkung von α-Strahlen natürlich spektroskopisch nicht beobachten; wohl aber kann man untersuchen, ob die Bestrahlung gewisser Substanzen mit β- und γ-Strahlen zu einer Heliumbildung führt[1]). Die Aussichten sind bei der viel kleineren Energie dieser Strahlen von vornherein gering; da sich solche Versuche mittels unserer Apparatur aber mit wesentlich höherer Genauigkeit als früher anstellen lassen, haben wir auch in dieser Richtung einige Experimente ausgeführt.

Für Versuche mit β-Strahlen kamen Radiumpräparate zur Verwendung, die in so dünnen Glasröhrchen eingeschmolzen waren, dass

[1]) Vgl. A. Debierne, Ann. Phys. [9], 2, 478. 1914.

der grösste Teil der β-Strahlung und natürlich auch die ganze γ-Strahlung hindurchging. Die zu γ-Versuchen verwendeten Präparate waren in Platin-Iridiumcapillaren von 0·2 mm Wandstärke und ausserdem im Glasröhrchen eingeschlossen. Als zu bestrahlende Substanzen wählten wir Wasser und Quecksilber, weil nur bei flüssigen Substanzen die Reinigung leicht so weit getrieben werden kann, dass die Abwesenheit von Helium bis zur Grössenordnung 10^{-10} cm^3 garantiert ist. Wasser und Quecksilber wurden im Hochvakuum in geeigneten Gefässen auf die Radiumröhrchen destilliert und zwischen 4 und 64 Tagen der Einwirkung der β- (und γ)-Strahlung oder der γ-Strahlung ausgesetzt. Die nach dieser Zeit vorgenommene Untersuchung des Wassers und Quecksilbers auf Helium ergab negative Resultate. Da die meisten Versuche keine Spur Neon oder Helium erkennen liessen, kann hier als obere Grenze einer Heliumbildung 10^{-10} cm^3 angegeben werden; in einigen Versuchen ist die Genauigkeit wegen des Vorhandenseins kleiner Helium-Neonmengen aus Luft etwas geringer. Folgende Tabelle 4 gibt die Art der Bestrahlung und die erhaltenen Ergebnisse im einzelnen wieder:

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	Angewandte Radiummenge in Milligramm Radiumelement	Art der Umhüllung	Bestrahlte Substanz	Dauer der Bestrahlung in Tagen	Menge des gebildeten Heliums in cm³
1	17	1 Glasröhrchen	Wasser	64	weniger als 10^{-8}
2	140	18 *Pt-Jr*-Röhrchen	„	7	„ „ 10^{-9}
3	140	18 *Pt-Jr*-Röhrchen	„	7	„ „ 10^{-10}
4	35	3 Glasröhrchen	„	24	„ „ 10^{-8}
5	140	18 *Pt-Jr*-Röhrchen	„	21	„ „ 10^{-9}
6	100	1 Glasröhrchen (doppelt[1])	Quecksilber	4	„ „ 10^{-10}
7	100	1 Glasröhrchen (doppelt[1])	„	21	„ „ 10^{-10}
8	20	1 *Pt-Jr*-Röhrchen	„	14	„ „ 10^{-10}

[1]) Es sei erwähnt, dass bei Versuch 6 und 7 der Zwischenraum zwischen beiden Glasröhrchen getrennt untersucht und bei beiden Versuchen darin etwa 10^{-7} cm^3 ganz reines Helium gefunden wurde. Das zu diesen Versuchen verwendete Radiumpräparat von 100 mg Stärke, für dessen leihweise Überlassung wir Herrn O. Hahn und Frl. Lise Meitner vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Dahlem herzlich danken, war uns in einem anscheinend tadellos zugeschmolzenen Glasröhrchen über-

Auch die Versuche, unter der Einwirkung radioaktiver Strahlung eine Heliumbildung nachzuweisen, sind demnach völlig negativ verlaufen.

5. Versuche, eine Heliumbildung in Beryllium- und Kaliumsalzen nachzuweisen. (Mitbearbeitet von P. L. GÜNTHER.)

Aus den Untersuchungen heliumhaltiger Mineralien durch STRUTT ist bekannt, dass der Heliumgehalt der meisten Mineralien als direkte Folge des Zerfalls der in ihnen vorhandenen radioaktiven Substanzen angesehen werden kann[1]). Aus dem Gehalt des betreffenden Minerals an Uran und Thorium und der Zeit, welche seit seiner Erstarrung verflossen ist, lässt sich berechnen, wieviel Helium sich gebildet haben muss. Der tatsächlich gefundene Heliumgehalt ist oft wesentlich kleiner, weil viele Mineralien das Helium nicht festzuhalten vermögen, so dass es allmählich in die Atmosphäre entweicht. Es gibt aber Kalium- und Berylliummineralien, die einen viel höheren Heliumgehalt aufweisen, als sich aus ihrem geologischen Alter und ihrem Gehalt an radioaktiven Substanzen verstehen lässt. Hier liegt selbstverständlich der Gedanke nahe, dass unbekannte radioaktive Zerfallsvorgänge zur Entstehung des Heliums geführt haben. Da Kalium radioaktiv ist, hat man öfters vermutet, dass sich neben seiner bekannten β-Strahlung vielleicht auch noch ein sehr langsam verlaufender α-strahlender Vorgang abspielt (etwa als Zerfall des aus dem Kalium entstehenden Calciumisotopes), und ebenso ist auch bei Berylliummineralien gelegentlich vermutet worden, dass ihr Heliumgehalt auf radioaktive Vorgänge im Element Beryllium zurückzuführen sei. Wir haben uns darum die Aufgabe gestellt, durch einen direkten Versuch zu prüfen, ob eine Heliumbildung durch Kalium- und Berylliumsalze stattfindet. Zunächst haben wir eine Reihe von Vorversuchen angestellt, um zu erproben, innerhalb welcher Zeit und mit welchen Mengen eines bekannten schwach aktiven Stoffes wir imstande sind, eine Bildung von Helium zu finden,

---

geben worden. Die Vermutung, dass dieses innere Glasröhrchen undicht sei, wurde in der Weise geprüft, dass der Zwischenraum zwischen beiden Glasumhüllungen mit Luft gefüllt und diese dann in ein Emanationselektroskop gesaugt wurde: es zeigte sich ein deutlicher Emanationsgehalt dieser Luft. Die Untersuchung auf Helium kann demnach auch ein Mittel bieten, um die Dichtigkeit der Umhüllungen von radioaktiven Präparaten zu prüfen, wenn ein Emanationselektroskop — das noch wesentlich empfindlicher ist! — nicht zur Verfügung steht.

[1]) R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] 80, 572. 1908.

und wie gering die Mengen radioaktiver Substanzen sein können, in denen wir noch Helium nachweisen können. Zur Prüfung des ersten Punktes haben wir eine Lösung von Thoriumnitrat verwendet, zur Prüfung des zweiten neben dem aktiven Niederschlag des Thoriums (über dessen Verwendung zu Eichzwecken wir schon in der Mitteilung I berichtet haben) sehr geringe Mengen von Uranpecherz und von Monazit. Wir wollen zunächst kurz über die Resultate dieser Versuche berichten, da sie auch ein gewisses selbständiges Interesse haben dürften.

a) Nachweis der Heliumbildung in einer Lösung von Thoriumnitrat.

Der Versuch, die Heliumentwicklung aus Thoriumsalzen nachzuweisen, ist bisher erst einmal gemacht worden, und zwar von SODDY[1]). Er liess eine Lösung von 350 g Thorium 203 Tage stehen und fand darin 10^{-6} cm^3 Helium. Wir nahmen zu unseren Versuchen nur 42 g Thorium (entsprechend 100 g Thoriumnitrat) und untersuchten die Heliumbildung schon nach 113 Tagen. Die zu erwartende Heliummenge lässt sich bei Thorium nicht exakt berechnen, wenn nicht der Gehalt des Thors an seinem Isotop Radiothor und dessen Zerfallsprodukten genau bekannt ist. In unserem Fall war eine Menge von mindestens $5 \cdot 10^{-8}$ cm^3 Helium zu erwarten, also eine Quantität, die mit unserer Methode ganz leicht nachzuweisen sein musste. Es ist uns auch gelungen, eine Heliummenge dieser Grössenordnung festzustellen, aber nur nach Beachtung besonderer Vorsichtsmassregeln beim Auskochen der Lösung und Abschmelzen der Kolben. Denn eine Reihe von Fehlversuchen hatte gezeigt, dass es schwerer ist, als wir erwartet hatten, bei derartigen Versuchen das Auftreten störender Mengen von Neon und Helium aus der Luft und aus dem Glas zu vermeiden.

Um eine völlige Luftfreiheit der Thoriumnitratlösung zu erzielen, wurde diese in einem Kolben *A* (siehe Fig. 6) mit Zerschlageventil *B* 1 Stunde lang in einem Wasserbad *C* durch einen Tauchsieder *D* auf fast 100° erhitzt und unter häufigem Ausspülen mit völlig luftfreiem Elektrolytwasserstoff und Abpumpen unter stark vermindertem Druck ausgekocht, bis etwa 100 cm^3 Wasser in die mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen *E* und *F* überdestilliert waren. (Um ein Verstopfen der vorgelegten Kondensationsgefässe mit Eis zu verhindern und trotzdem

[1]) F. SODDY, Philos. Mag. [6] **16**, 513. 1908.

das Eindringen von Wasserdampf in die Quecksilberdampfstrahlpumpe unmöglich zu machen, ist es zweckmässig, das eine Gefäss *E*, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, nicht ganz bis zu den beiden Ansatzrohren in flüssige Luft zu tauchen, während *F* so tief wie möglich eingetaucht wird[1]). Dann wurde bei *G*, wo vorher eine dickwandige Verengung angebracht war, abgeschmolzen und der Kolben mit der Thoriumnitratlösung unter Wasser aufbewahrt, um ein Eindringen von Helium aus der Luft mit Sicherheit zu verhindern (siehe

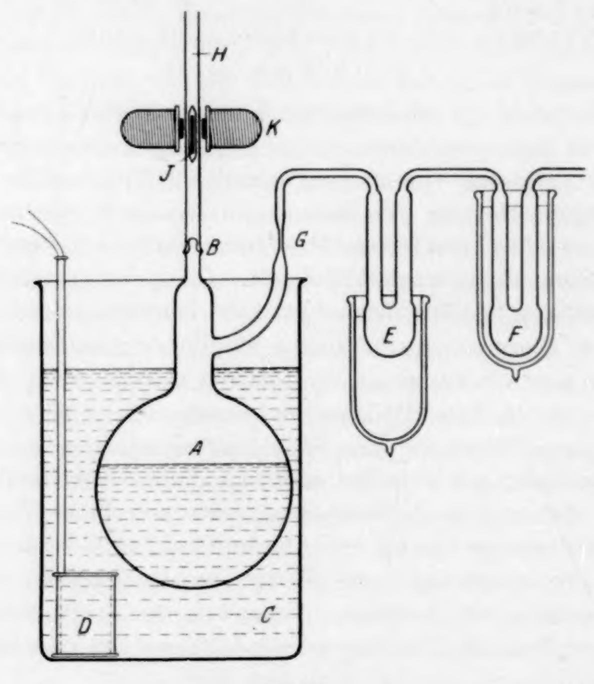


Fig. 6.

Mitteilung III, diese Zeitschrift 1928). Vor dem Öffnen wurde der Zerschlagebolzen *J* aus Bergkristall mit Eisenkern in das Ansatzrohr *H* vorsichtig eingeführt und dieses sodann, wieder unter Zwischenschaltung von zwei Kondensationsgefässen, an die Analysenapparatur angeschmolzen. Die Analysenapparatur wurde nun mitsamt dem Raum *H* bis *B* gut evakuiert und gegen die Pumpe verschlossen. Dann wurde

[1]) Diese Anordnung wurde auch beim „Entlüften" des Elektrolyseurs, Mitt. I, S. 364, mit Vorteil verwendet.

in bekannter Weise mittels des elektromagnetisch gehobenen Bolzens *J* die Kappe *B* zerschlagen, wodurch der Weg zur Überführung der in *A* enthaltenen Gase zur Apparatur frei wird. Wie vor dem Zuschmelzen, wurde auch nach dem Öffnen die Lösung ausgekocht und die Gase dann durch Ausspülen mit Sauerstoff quantitativ in die Analysenapparatur überführt. Nach der üblichen Verbrennung des Wasserstoffs konnte in der Capillare des Mac Leods der Gasrest, und zwar etwas mehr als die Hälfte der Gesamtmenge, beobachtet werden. Das Spektrum entsprach nach unserer Tabelle (Mitteilung I, S. 371) einer Heliummenge von 10^{-8} cm³, in guter Übereinstimmung mit der berechneten Menge ($2{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ cm³).

Trotz aller Vorsichtsmassregeln war auch bei diesem Versuch eine minimale Verunreinigung von Neon neben Helium vorhanden. Die gelbe Neonlinie D 5 war schwach neben der helleuchtenden gelben Heliumlinie D 3 zu sehen, so dass schätzungsweise 10^{-10} bis 10^{-9} cm³ Neon aus Luft dem Helium aus Thorium beigemengt war. Wird das Auskochen nicht ganz so gründlich vorgenommen wie oben beschrieben, so kann das auftretende Neon die Nachbildung von Helium bis zur Grössenordnung 10^{-8} cm³ völlig verdecken.

b) Nachweis der Heliumbildung beim Zerfall von Thorium *B* + Thorium *C*.

Wie in Mitteilung I, S. 366 bis 369, angegeben, ist es uns mit unserer Methode möglich gewesen, das aus dem radioaktiven Niederschlag des Thoriums (= Thorium *B* + Thorium *C*) entstehende Helium spektroskopisch sichtbar zu machen und zur Eichung unserer Apparatur im Gebiet der Grössenordnungen 10^{-7} bis 10^{-10} cm³ zu verwenden.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier noch einen Versuch zu beschreiben, welcher erkennen lässt, mit welcher Genauigkeit auch noch mit diesen sehr kleinen Heliummengen gearbeitet werden kann. Zweck dieses Versuchs war festzustellen, ob zwei auf unabhängigen Wegen gewonnene Heliummengen derselben Grössenordnung mit unserer Apparatur als identisch zu erkennen sind.

Ein Präparat Thorium *B* + Thorium *C* von 1·64 mg Radiumäquivalent wurde während 12 Stunden in der in Mitteilung I, S. 367, beschriebenen Apparatur zerfallen gelassen. Nach der dort angegebenen Berechnungsart und unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Mac Leod-Kugel zu den anderen Teilen der Apparatur mussten in

unserer Spektralcapillare $3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ cm³ Helium enthalten sein. Aus demselben Präparat von Thorium $B + C$ wurde, als es bereits auf die Aktivität von 0·3 mg abgeklungen war, abermals Helium aufgefangen und die in 48 Stunden produzierte Menge zum Teil in einer anderen Mac Leod-Kugel gesammelt. Diese Menge sollte $8{\cdot}0 \cdot 10^{-9}$ cm³ Helium entsprechen. Durch Unterteilung der zuerst erhaltenen grösseren Heliummenge auf Teile der Apparatur mit ausgemessenem Volumen wurde der beim neuerlichen Steigen des Quecksilbers in der Capillare vorhandene Bruchteil auf den, dem zweiten Heliumwert sehr nahe liegenden Wert $8{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$ cm³ verringert, und beide Spektren verglichen. Das Entladungsbild war in beiden Capillaren nunmehr völlig identisch und entsprach der in Tabelle 1 unserer ersten Mitteilung angegebenen Linienverteilung für die Grössenordnung 10^{-8} cm³ (drei starke, zwei schwache Heliumlinien).

Unterteilung einer grösseren Heliummenge in der Apparatur und direkte Erzeugung von Helium durch radioaktiven Zerfall hatten demnach tatsächlich völlig übereinstimmende Mengen Helium ergeben. Durch diesen und ähnliche Versuche haben wir gefunden, dass man auch noch 10^{-8} bis 10^{-9} cm³ Helium quantitativ aus einer sehr engen Capillare zurückholen und wie grosse Gasmengen volumetrisch unterteilen kann[1]). Es braucht wohl kaum betont zu werden, dass dieses mit Helium erhaltene günstige Ergebnis nicht auf chemisch reaktionsfähige und zur Adsorption neigende Gase übertragen werden darf.

c) Nachweis von Helium in minimalen Mengen radioaktiver Mineralien.

Eine mit freiem Auge kaum sichtbare Menge Uranpecherz wurde auf der Mikrowaage gewogen und diese 0·0003 g zur Heliumbestimmung in ein kleines Gefäss von der Form des in Mitteilung I, S. 367, beschriebenen gebracht. An Stelle des Wassers war jetzt Königswasser in eine Birne des Gefässes eingefüllt und wurde in der dort beschriebenen Weise auf das Uranpecherz überdestilliert. Das Helium gab in einer Spektralcapillare von 0·2 mm lichter Weite unter der Einwirkung der elektrischen Entladung bei mehreren Zentimetern Fadenlänge einen weithin sichtbaren leuchtenden Heliumfaden. Die Menge wurde zu $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cm³ Helium bestimmt. Danach würde

[1]) Wenn der Quecksilberfaden in der engen Capillare abreisst, lässt sich durch Abheizen mit der leuchtenden Flamme eines Handgebläses das Quecksilber daraus vertreiben und dadurch das Helium in Freiheit setzen.

auch noch im 100000sten Teil der angewendeten Menge Uranpecherz, das wäre in $3 \cdot 10^{-9}$ g, das Helium mit unserer Methode nachweisbar sein.

Die geringste von uns untersuchte Menge Monazit wog 0·00017 g. Sie wurde in einem besonderen Ofen, dessen Beschreibung in Mitteilung V (Z. Elektrochem. 1928) gegeben wird[1]), unter Wasser aufgeschlossen und ergab ein glänzendes Heliumspektrum[2]). Es lässt sich berechnen, dass von Monazit die Grössenordnung 10^{-10} g, von Thorianit sogar 10^{-11} g, zum sicheren Nachweis des Heliums in unserer Apparatur genügen.

Man ersieht daraus ohne weiteres, dass die Methode sich vorzüglich eignet, um auch sehr schwach radioaktive Substanzen auf ihren Heliumgehalt zu untersuchen, und dass z. B. aus einem Mineral, das 10 millionenmal weniger Helium enthält als Monazit, bei 10 g Ausgangsmaterial noch gut messbare Mengen Helium erhalten werden. Kombiniert mit einer Bestimmung der Radioaktivität ist es darum mit dieser Methode möglich, fast in jedem Mineral irdischen oder kosmischen Ursprungs das Alter zu bestimmen, da alle Mineralien ohne Ausnahme eine minimale Menge Radium und Thorium enthalten (siehe Mitteilung V über die Altersbestimmung von Meteoriten, Z. Elektrochem. 1928).

d) Versuche, die Entstehung von Helium in Beryllium- und Kaliumsalzen nachzuweisen.

Bevor wir darangingen, den Nachweis einer Neubildung von Helium in Kaliumsalzen zu versuchen, haben wir uns durch eigene Analysen von dem abnorm hohen Heliumgehalt von Kalium- und Berylliummineralien überzeugt. Die in Wasser löslichen Alkalisalze wurden in dem in Mitteilung I, S. 367, beschriebenen Gefässe in Lösung gebracht; die Berylliummineralien wurden in dem im vorigen Abschnitt erwähnten Ofen mittels Kalium- und Natriumkarbonat aufgeschlossen. Die Ergebnisse unserer Analysen, die wir auch auf Steinsalz ausgedehnt haben, sind in Tabelle 5 wiedergegeben[3]).

---

[1]) Siehe auch Diss. P. L. Günther, Berlin 1928. [2]) Für Unterteilungsversuche haben wir Helium gewöhnlich durch blosses Erhitzen von Monazitsand hergestellt; hierbei wird aber, im Gegensatz zum Aufschliessen, nicht die gesamte Heliummenge gewonnen. [3]) Die Steinsalz- und Sylvinproben wurden uns direkt von den verschiedenen Fundorten gesandt, für die freundliche Vermittlung dieser Sendungen danken wir verbindlichst Herrn Direktor O. F. Kaselitz von der Kaliforschungsanstalt G. m. b. H. in Leopoldshall bei Stassfurt.

Tabelle 5.

Mineral	Herkunft	Helium in 10^{-6} cm³ pro Gramm	
			Mittelwert
Steinsalz, farblos	Krügershall	0·1	
Steinsalz, blau	Vienenburg	0·1	
" "	"	0·3	
Sylvin	"	0·95	1·0
"	"	1·1	
"	Berlepsch	7·2	5·8
"	"	5·0	
"	"	4·4	
"	"	6·8	
"	Stassfurt	13	9·4
"	"	14	
"	"	5·6	
"	"	5·2	
Phenakit (16% *Be*)	Brasilien	280	
Beryll (5% *Be*)	Norwegen	5000	

Bezüglich des blauen Steinsalzes sei betont, dass wir im Gegensatz zu VALENTINER[1]) darin keinen grösseren Heliumgehalt als im farblosen Steinsalz gefunden haben. Unsere Werte für den Heliumgehalt von Sylvinen stehen in guter Übereinstimmung mit den von STRUTT[2]) erhaltenen, der als Mittelwert $5 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium pro Gramm Sylvin angibt. Bei den Berylliummineralien wechselt der Heliumgehalt stark mit dem Fundort; die Angabe von STRUTT, dass der Beryll bei geringerem Gehalt an dem Element Beryllium wesentlich mehr Helium enthält als Phenakit, kam auch bei unseren Analysen zum Vorschein.

Wenn das Helium in Kalium- und Berylliumsalzen seine Entstehung einem Zerfall dieser beiden Elemente verdankt, so muss es prinzipiell möglich sein, die Neubildung von Helium in Lösungen von Salzen dieser Elemente genau so zu beobachten, wie in Lösungen von Uran- oder Thoriumsalzen. Wenn die beiden Elemente nicht direkt unter Heliumbildung zerfallen, sondern vielleicht nur Glieder einer radioaktiven Zerfallsreihe sind, in denen später α-Strahler auftreten,

[1]) S. VALENTINER, Kali **6**, 1. 1912; die von VALENTINER angewendete Methode einer spektroskopischen Schätzung des Heliumgehalts in Gegenwart von Wasserstoff dürfte sehr unsicher sein. [2]) R. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] **81**, 278. 1908.

so muss diese Heliumbildung zwar nicht in neu hergestellten Salzen von Kalium- und Beryllium, wohl aber in Lösungen von Kalium- und Berylliummineralien stattfinden. (Auf die verschiedenen Möglichkeiten, die vom radioaktiven Standpunkt hier zu diskutieren wären, gehen wir nicht ein.) Leider ist der Heliumgehalt dieser Mineralien zwar gross verglichen mit dem der inaktiven Gesteine, aber immer noch verschwindend klein gegenüber dem Heliumgehalt von Uran- und Thormineralien; denn 1 g Sylvin enthält 10^{-6} bis 10^{-5} cm^3 Helium und 1 g Beryll 10^{-3} bis 10^{-2} cm^3, während z. B. 1 g Monazit 1 cm^3 Helium liefert. Die Aussichten, innerhalb von Monaten oder Jahren eine Heliumbildung zu beobachten, sind dementsprechend viel geringer, selbst wenn die Hypothese des radioaktiven Ursprungs dieses Heliums richtig ist.

Wir haben eine Anzahl von Kolben ganz in derselben Weise, wie es oben bei der Lösung von Thoriumnitrat beschrieben ist, mit Lösungen von Beryllium- und Kaliumsalzen und von Sylvinen gefüllt, verschlossen, und sie nach etwas mehr als einjährigem Warten auf Helium untersucht. Die Resultate waren insofern enttäuschend, als wir in der Mehrzahl der Kolben infolge Anwesenheit von Spuren von Neon die angestrebte Genauigkeit in der Heliumuntersuchung nicht erreicht haben. Nur ein einziger Kolben, gefüllt mit 250 g Kaliumnitrat, erwies sich als völlig luftfrei. Da hier auch keine Spur von Helium zu entdecken war, können wir aus diesem Versuch schliessen, dass sich aus der angegebenen Menge Kaliumnitrat während 14 Monaten noch nicht 10^{-9} cm^3 Helium gebildet haben. Wenn demnach aus Kalium Helium entsteht, so kann die pro Gramm und Jahr produzierte Menge nur geringer sein als $4 \cdot 10^{-12}$ cm^3.

Dieselbe obere Grenze ergab sich auch aus einem anderen Versuch. Es standen uns verschiedene alte Kalium- und Berylliumsalze mit genau bekannter Herstellungszeit zur Verfügung[1]). Man kann annehmen, dass im Falle einer Nachbildung von Helium innerhalb der Salze zwar nicht das ganze Helium, aber doch ein beträchtlicher Bruchteil zurückgehalten wird. Wir haben darum alle diese Salze auf Helium untersucht. Auch hierbei war der Gehalt an Luft störend, der sich auch bei sehr gründlichem Auspumpen vor dem Lösen nicht ganz vermeiden liess. Als am weitesten luftfrei erwies sich eine Probe eines 35 Jahre alten Kaliumjodids; hier war weder Neon noch eine Spur

[1]) Wir danken Herrn Direktor Karl Peters, Oranienburg, für die freundliche Überlassung dieser Salze.

Helium zu finden. In 35 Jahren hatten sich demnach aus den verwendeten 8 g offenbar weniger als 10^{-9} cm³ Helium gebildet, also wieder pro Gramm und Jahr weniger als $4 \cdot 10^{-12}$ cm³ Helium.

Leider ist dieser Maximalwert noch nicht niedrig genug, als dass sich weitere Schlüsse auf die Heliumentwicklung daraus ziehen liessen. Denn da 1 g Sylvin $5 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium enthält, ist zur Erreichung dieses Wertes bei einer Heliumproduktion von $4 \cdot 10^{-12}$ cm³ pro Jahr nur ein Zeitraum von 1 Million Jahren nötig. Die Kalisalzlagerstätten sind aber wesentlich älter; die Bildung derselben erfolgte in der Zechsteinperiode des Perm, und aus Altersbestimmungen nach der Heliummethode hat man für das Perm ein Mindestalter von 38 Millionen Jahren errechnet[1]). Unser Ergebnis kann also die Möglichkeit noch nicht ausschliessen, dass sich das Helium im Laufe der Zeit aus dem Kalium gebildet hat. Man sieht aber, dass sich die Empfindlichkeitsgrenze, wo eine Entscheidung möglich wird, vermutlich wird erreichen lassen.

Wir haben wieder eine Anzahl von Kolben mit Lösungen grösserer Mengen von Salzen und Mineralien der beiden Elemente Kalium und Beryllium verschlossen und beabsichtigen, erst nach einer Reihe von Jahren die Probe auf eventuell gebildetes Helium zu wiederholen.

Zusammenfassung.

Wir haben die in der Literatur vorliegenden Angaben über eine Bildung von Helium beim Bombardieren von Salzen mit Kathodenstrahlen und beim Durchgang von elektrischen Entladungen durch Wasserstoff nachgeprüft und vollständig negative Resultate erhalten. An diesem Ergebnis änderte sich auch nichts, als der Wasserstoff in wesentlich höherer Konzentration angewendet wurde, als bei den bisherigen Versuchen. Da unsere Methode zum Heliumnachweis 1000 bis 10000 mal empfindlicher ist als die von früheren Autoren verwendeten, glauben wir nicht, dass das negative Ergebnis darauf zurückgeführt werden kann, dass wir die Versuchsbedingungen nicht ebenso günstig getroffen haben. Das Auftreten von Helium und Neon bei den früheren Versuchen muss demnach auf anderen Ursachen beruhen. Nach unseren Erfahrungen kommen hierfür folgende Fehlerquellen in Betracht[2]).

[1]) Siehe O. Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde. Verlag Springer 1926, S. 13. [2]) Die nähere experimentelle Begründung für die im folgenden geäusserten Ansichten über den Einfluss des Glases wird in Mitteilung III gegeben werden.

Wenn gleichzeitig mit dem Auftreten von Helium auch das von Neon beobachtet wird, hat ein Eindringen von Luft in die Apparatur stattgefunden. Aus der Intensitätsverteilung der Neon- und Heliumlinien lässt sich diese Herkunft der beiden Edelgase meist mit Sicherheit erkennen.

Wenn bei Abwesenheit von Neon nur Helium auftritt, so kann dafür ein bloss mechanisches Eindringen von Luft nicht verantwortlich gemacht werden, da dies niemals eine Verschiebung des Neon-Heliumverhältnisses, wie es in Luft vorliegt, bewirkt. Die relativ grossen Mengen Helium — 10^{-6} cm^3 und darüber — die von manchen Autoren beschrieben worden sind, können aber in die Apparatur gelangen, wenn irgendein Glasbestandteil, der von atmosphärischer Luft umgeben ist, während des Versuchs erhitzt wird. Durch Anbringung von Vakuummänteln mit Wasserkühlung um die zu erhitzenden Teile der Apparatur kann man diese Fehlerquelle vermeiden und damit das Auftreten so grosser Heliummengen verhindern.

Trotz dieser Vorsichtsmassregel können noch sehr kleine Mengen von fast neonfreiem Helium — etwa bis zur Grössenordnung 10^{-8} cm^3 — auftreten; dies geschieht dann, wenn ein Glasbestandteil erhitzt wird, der zwar während des Erhitzens gegen atmosphärische Luft geschützt ist, aber vorher mit ihr in Berührung war. Der Effekt tritt nicht mehr auf, wenn der betreffende Glasteil einmal erhitzt worden ist, am besten in Gegenwart von Wasserstoff, und der Versuch wiederholt wird, bevor atmosphärische Luft von neuem mit ihm in Berührung gekommen ist.

Wenn auch auf diese Vorschrift geachtet wird, ist bei keinem der beschriebenen Versuche künstlicher Elementverwandlung Helium auch nur in der Grössenordnung 10^{-10} cm^3 festzustellen.

Die Einwirkung der β- und γ-Strahlung starker Radiumpräparate auf Wasser und Quecksilber führt auch nicht zur Bildung von Helium in Mengen der Grössenordnung 10^{-10} cm^3.

Versuche über die Neubildung von Helium in Kalium- und Berylliumsalzen haben noch kein abschliessendes Ergebnis geliefert. Die Anwendbarkeit des empfindlichen Heliumnachweises auf andere radioaktive Fragen wird an verschiedenen Beispielen gezeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren ergebensten Dank für die Gewährung von Mitteln aus.

Die Oxydation des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken.

Von

N. Semenoff und G. Rjabinin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 28.)

Die Untersuchung der photochemischen Reaktionen vom Standpunkte des Einsteinschen Gesetzes führte bekanntlich zum Schlusse, dass wir in den meisten Fällen eine Ausbeute bekommen, die viele hunderte, tausende und millionen Male[1]) grösser ist, als wenn jedes Lichtquant eine elementare Reaktion hervorruft. Solche Abweichungen, die nur bei den exothermen Reaktionen auftreten, sind dadurch bedingt, dass auf Kosten der Energie, die bei der primären Reaktion des durch Licht erregten Zentrums ausgeschieden wird, ein neues aktives Zentrum geschaffen wird usw., so dass wir eine Kette von Reaktionen vor uns haben. Als Beispiel wollen wir den von Nernst für die Vereinigung von H_2 und Cl_2 vorgeschlagenen Mechanismus betrachten:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl \tag{1}$$

$$H_2 + Cl = HCl + H \tag{2}$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl \tag{3}$$

usw.

Der Gedanke der kettenartigen Reaktion im Falle der Vereinigung von H_2 und Cl_2 ist durch die Versuche von Weigert und Kellermann[2]) glänzend bestätigt worden. Was aber den Nernstschen Mechanismus anbetrifft, so wurde er für den ersten Anteil der Reaktion durch die Arbeit von Kuhn[3]), für den zweiten Anteil von Polanyi und Bogdandy[4]) und für den dritten Anteil von Bonhoefer[5]) bestätigt.

Eine solche Vorstellung von kettenartigen Prozessen bei den thermischen Reaktionen, ist zum erstenmal in einer Arbeit von

---

[1]) Siehe zu Bodenstein, Z. physikal. Chem. 1913, S. 85, 329. [2]) Weigert und Kellermann, Z. physikal. Chem. 1, 107. 1923. [3]) Kuhn, Z. Physik 1926. [4]) Polanyi und Bogdandy, Z. Elektrochem. 1927, S. 554. [5]) Bonhoefer, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 6. 1927.

CHRISTIANSEN und KRAMERS[1]) theoretisch entwickelt[2]) worden, auf Grund des von KLEIN und ROSSELAND und besonders von FRANCK eingeführten Begriffes der Stösse zweiter Art. Es ist zu bedauern, dass CHRISTIANSEN und KRAMERS diese Theorie auf den besonders unzutreffenden Fall einer endothermen Reaktion — Zersetzung von Stickstoffpentoxyd — angewandt haben, wobei ihre Resultate, wie TOLMAN[3]) gezeigt hatte, den Erfahrungstatsachen widersprechen. Mit einem weit grösseren Erfolg ist diese Theorie von CHRISTIANSEN[4]) bei der Deutung der Erscheinung der negativen Katalyse benutzt worden. Durch die Arbeiten von BÄCKSTRÖM[5]) kann diese Theorie in einem gewissen Masse als experimentell bewiesen gelten.

Wir glauben aber, dass dieser kettenartige Mechanismus in den thermischen Reaktionen zum erstenmal eine direkte experimentelle Bestätigung gefunden hat in einigen Versuchen über die Oxydation des Phosphordampfes, welche von einem von uns[6]) und von CHARITON und WALTA[7]) im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind.

Die Sache liegt so, dass die Rolle der Kettenprozesse dann besonders klar hervortritt, wenn auf Kosten der Energie, die bei Reaktion eines aktivierten Moleküls ausgeschieden wird, mehr als ein neues aktives Molekül gebildet wird. Stellen wir uns den folgenden Fall vor: es reagieren zwei Moleküle A_2 und B und bilden als Produkt AB. Nehmen wir an, dass das A-Atom die aktive Partikel darstellt. Infolge der Reaktion $A + B$ erhalten wir ein Molekül AB^*, das einen Vorrat überschüssiger Energie besitzt, der gleich der Summe der Aktivierungsenergie von A_2 (der Hälfte der Dissoziationsenergie in Atome) und der halben Reaktionsenergie $A_2 + 2B = 2AB$ ist. Beim Zusammenstoss dieses AB^* mit A_2 kann diese Energie für einen Dissoziationsprozess von A_2 in Atome aufgewandt werden, d. h. das Verschwinden e i n e s aktiven Moleküls führt zum Auftreten z w e i e r neuer aktiver Moleküle. Falls der Zusammenstoss von AB^* mit der Gefässwand oder mit dem B-Molekül zu einer nutzlosen Vergeudung der überschüssigen Energie führt, so kann die mittlere Anzahl α der neuen aktiven Moleküle, die als Resultat der Reaktion eines aktiven Mole-

---

[1]) CHRISTIANSEN u. KRAMERS, Z. physikal. Chem. 1923, S. 104, 451. [2]) Diese Vorstellung gründete sich auf eine Verallgemeinerung, die von BODENSTEIN über den Mechanismus der Reaktion $H_2 + Cl_2$ gegeben wurde. [3]) TOLMAN, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1524. 1925. [4]) CHRISTIANSEN, J. physic. Chem. **28**, 145. 1924. [5]) BÄCKSTRÖM, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1460. 1927. [6]) Z. Physik **46**, 109. 1927. [7]) CHARITON und WALTA, Z. Physik **39**, 547. 1926.

küls auftreten, stark variieren in Anhängigkeit von der Gefässgrösse, vom Partialdruck der Komponenten usw. Bei gewissen Bedingungen wird $\alpha > 1$ sein, bei anderen $\alpha < 1$. Es gibt einen prizipiellen Unterschied im Gange der Reaktion, welcher davon abhängt ob $\alpha <$ oder > 1 ist. Ist $\alpha > 1$, so genügt es schon eine ganz winzige Anzahl aktiver Zentren, damit die Reaktion fortwährend automatisch beschleunigt werde — wir haben einen typischen Explosionsvorgang. Ist $\alpha < 1$, so kann die Reaktion, falls wir die Anzahl der primären infolge der Wärmebewegung aktivierten Moleküle durch n_0 bezeichnen, beliebig langsam vor sich gehen (nach der Formel $W = \frac{n_0}{1 - \alpha}$ [1]). Charakteristisch für die besprochenen Arten von Prozessen ist das folgende Phänomen: eine Reaktion, die mit einer ausserordentlich kleinen Geschwindigkeit vor sich geht, kann plötzlich bei gewissen äusseren Bedingungen in eine Explosion übergehen. Die Bedingung dafür ist $\alpha > 1$. Die Phänomene dieser Art sind schon lange bei der Reaktion der Phosphorverbrennung beobachtet worden. Eine Reihe von Autoren hatten schon im vorigen Jahrhundert darauf hingewiesen, dass die Verbrennung des Phosphors nur in einem gewissen Intervall von O_2-Drucken möglich ist: $p < p_{max}$, $p > p_{min}$.

Das Phänomen des Minimaldruckes wurde sicher festgestellt und eingehend studiert von J. Chariton und S. Walta und einem von uns. Dabei wurde eine Theorie entwickelt, auf Grund der Vorstellungen über den kettenartigen Mechanismus der Reaktionen. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, dass der Verbrennungsprozess des Schwefeldampfes ebenfalls nur in einem ganz bestimmten Intervall der O_2-Drucke vorgeht. In diesem Fall erhalten wir einen noch sicheren Beweis unserer Theorie. Ist nämlich $\alpha > 1$, so wird sich der Verbrennungsprozess nur dann entwickeln können, wenn beim Anfang eine wenn auch winzig kleine Anzahl aktiver Zentren vorhanden ist. Sind sie nicht vorhanden, so kann der Prozess nicht beginnen. Gerade diesen Fall haben wir bei der Verbrennung der Schwefeldämpfe. Deshalb wird meistens bei $p_{min} < p < p_{max}$ experimentell überhaupt keine spontane Verbrennung des Schwefeldampfes beobachtet. Aber es genügt diese Zentra einzuführen, indem z. B. dem Sauerstoff kaum merkbare Spuren Ozons zugemischt werden, damit die Verbrennung plötzlich auftritt und fortdauert (als aktive Zentren für diese Reak-

[1]) Ausführlich siehe Semenoff, Z. Physik 48, 571. 1928.

tion dienen augenscheinlich Sauerstoffatome). Dieses Phänomen erinnert uns an die Rolle winzig kleiner Wasserspuren bei verschiedenen Verbrennungsprozessen. Wahrscheinlich stammen diese wunderlichen Eigenschaften des Wassers von einem Prozess dieser Art: die aktiven Zentra können nur in der Nähe der H_2O-Moleküle auftreten, aber weiter entwickelt sich der Prozess dann von selbst. Damit wird auch die Eigentümlichkeit klar, weshalb winzig kleine Spuren des Wassers die Reaktion beschleunigen, ein weiteres Zufügen des Wassers aber einflusslos ist.

1. Über das Aufflammen von Schwefeldampf bei niedrigen Drucken.

Schwefel wird im Sauerstoffstrom bei normalem Sauerstoffdruck, beim Erhitzen bis auf 285° C entzündet. RIDEAL und NORRISH[1]) haben die Reaktion zwischen Schwefel und Sauerstoff untersucht, bei Drucken zwischen 0,1 bis 1 Atm. Diese Reaktion verlangt eine Aktivierungswärme von 25750 cal und findet ausschliesslich auf der Schwefeloberfläche statt. Bei den Temperaturen die unterhalb 200° C liegen, geht die Reaktion mit einer praktisch unmessbar kleinen Geschwindigkeit vor sich. Man findet aber bei TRAUTZ den Hinweis darauf, dass beim Einlassen von Sauerstoff in ein auf 100° C erhitztes Gefäss mit Schwefel ein schwaches räumliches Aufleuchten bemerkt werden kann.

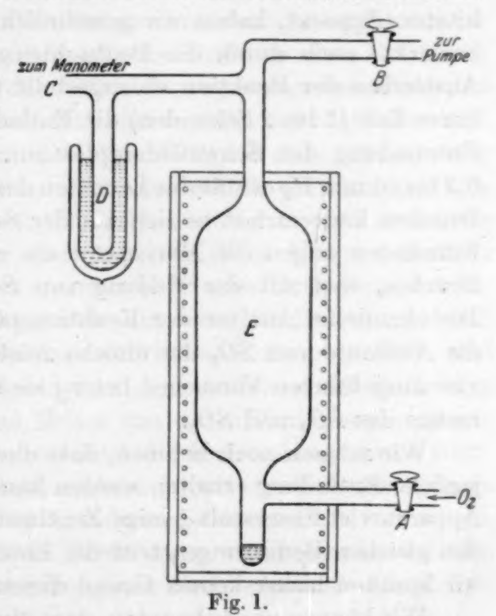


Fig. 1.

Wir haben die Reaktion der Verbrennung des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken in einem Apparate untersucht, der auf der Fig. 1 schematisch dargestellt worden ist.

Das Gefäss E ist mit einem Seitenbehälter für Schwefel versehen und in einem elektrischen Ofen eingeschlossen. Der Hahn B führt

---

[1]) C. RIDEAL und NORRISH, J. Chem. Soc. London **123**, 3202. 1923.

zu einem Aggregat von Diffusionsquecksilberpumpen, die den Apparat bis zu einem Druck 10^{-5} mm evakuieren.

Durch C sind dem ganzen System zwei Manometer zugeschaltet — ein nach McLeod und ein mit Schwefelsäure gefülltes. Der Hahn A führt zu einem den Sauerstoff enthaltenden Ballon. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch gewonnen, an Platinelektroden aus angesäuertem Wasser. Er durchströmt auf seinem Wege zum Ballon ein erhitztes und mit Platinasbest gefülltes Rohr und weiter eine Falle mit flüssiger Luft. Das Seitengefäss D wird in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewargefäss eingetaucht und dient zur Kondensation der Reaktionsprodukte (SO_2 und SO_3). Am oberen und unteren Ende des Apparates sind Staniolstreifen angeklebt, durch die aus einem Induktorium eine elektrodenlose Entladung durch das Gefäss geschickt werden kann.

Beim Einlassen des Sauerstoffes in dem auf 80° bis 120° C erhitzten Apparat, haben wir gewöhnlich keine Spuren des Leuchtens bemerkt: auch durch die Beobachtung am Manometer konnte das Ausbleiben der Reaktion sichergestellt werden. Lässt man aber eine kurze Zeit (1 bis 2 Sekunden) die Entladung durchgehen, so tritt eine Entzündung des Schwefeldampfes ein. Bei Sauerstoffdrucken von 0,5 bis 20 mm *Hg* erfüllt das Leuchten das ganze Volumen, bei grösseren Drucken konzentriert es sich auf der Schwefeloberfläche. Nach dem Entzünden zeigen die Manometer ein allmähliches Herabsinken des Druckes, was mit der Bildung von SO_2 und SO_3 zusammenhängt. Die chemische Analyse der Reaktionsprodukte weist daraufhin, dass die Ausbeute von SO_3 die übliche Ausbeute stark übertrifft: in den vier ausgeführten Versuchen betrug sie etwa 20 bis 60% der Gesamtmenge des SO_3 und SO_2.

Wir müssen noch betonen, dass die Entzündung manchmal ohne jegliche Entladung erhalten werden kann. Dazu war es nötig, in den Apparat viel Sauerstoff (einige Zentimeter *Hg*) einzulassen. Aber bei den gleichen Bedingungen tritt die Entzündung gar nicht immer auf; wir konnten bisher keinen Grund dieser Eigentümlichkeit feststellen.

Wir können nur behaupten, dass diese spontane Entzündung öfter dann auftritt, wenn Sauerstoff in ein Gefäss eingelassen wird, in dem schon vorher eine Verbrennung stattgefunden hat, auch wenn in der Zeit zwischen zwei Verbrennungsversuchen das Gefäss evakuiert wurde.

Sehr bemerkenswert ist noch eine Erscheinung, die wir als Induktionsperiode bezeichnen. Wenn die spontane Entzündung eintritt, so erscheint das Leuchten nicht momentan nach dem Sauerstoffeinlassen,

sondern nach einer Zeit, die zwischen einigen Sekunden und 1 Minute liegt. Das Leuchten erscheint zunächst im ganzen Raume und geht nachher auf die Schwefeloberfläche über.

Der Zusammenhang zwischen dem Phänomen der Induktion und der Notwendigkeit eines erhöhten ursprünglichen Sauerstoffdruckes für das Auftreten einer spontanen Entzündung, wurde theoretisch von einem von uns behandelt[1]).

Wir haben also die Existenz der folgenden Erscheinung festgestellt: Die Reaktion zwischen Schwefeldampf und Sauerstoff hängt unter gleichen Bedingungen davon ab, ob mittels der Entladung eine Anzahl aktiver Zentra geschaffen werden kann. Man könnte denken an eine Analogie mit solchen Erscheinungen wie die Verbrennung z. B. von Methan oder Benzin im Sauerstoff, wo das Entzünden auch durch ein Funken hervorgerufen wird; aber dort wird die Reaktion durch die starke Erhitzung verursacht, die dank der Entwicklung der Reaktionswärme entsteht. In unserem Falle geht die Reaktion ohne Erhitzung, was sich daraus ergibt, dass der Druck des verbrennenden Gemisches vom Sauerstoffdrucke vor dem Entzünden nicht merklich abweicht.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese aktive Zentren, ohne welche die Reaktion nicht gehen kann, nichts anderes als die Ozonmoleküle oder *O*-Atome sind. Dies scheint dadurch bestätigt zu sein, dass beim Einlassen von Sauerstoff der eine unbeträchtliche Menge von Ozon enthält, das Entzünden immer spontan, d. h. ohne Entladung eintritt. Ausserdem tritt die Entzündung nicht ein, wenn die Entladung durch das Gefäss hindurchgeht, welches nur Schwefeldampf enthält und wenn man den Sauerstoff gleich nach dem Aufhören der Entladung einlässt. Lässt man aber eine Menge von durch Entladung vorläufig bearbeiteten Sauerstoffes ein, so findet die Entzündung immer statt. Es ist interessant, dass sich das Leuchten immer entzündet, wenn man in das Gefäss Sauerstoff aus einem anderen Gefäss einlässt, in welchem die Reaktion vor sich geht. Diese Erscheinung wird immer beobachtet, sogar im Falle, wenn das Verbindungsrohr eine bedeutende Länge hat.

2. Über die Existenz von einem minimalen oder Restdruck des Sauerstoffs.

Auf Fig 2 sind zwei typische Kurven aufgetragen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit darstellen. Längs der Ordinatenachse sind die Ablesungen am Schwefelsäurenmanometer dargestellt, dessen

[1]) Z. Physik 48, 571. 1928.

Meniskus mittels eines Mikroskops beobachtet wurde, auf der Abszissenachse ist die Zeit in Minuten dargestellt. Ein Teilstrich der Ordinatenachse entspricht 0·012 mm *Hg*.

Der Vorgang verläuft folgendermassen: solange das Leuchten mit dem Induktorium noch nicht erregt ist, gibt es keine Reaktion. Nach einer momentanen Entladung fängt die Reaktion an, das Leuchten entzündet sich und brennt weiter. Die Helligkeit des Leuchtens und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt beim Sinken des Druckes ein wenig zu. Das geht bis zu einem Moment (mit dem Pfeil bezeichnet), an dem das Leuchten auslöscht und (obgleich im Gefäss noch eine bedeutende Menge von Sauerstoff bleibt) auch die Reaktion beinahe momentan aufhört. Auf diese Weise haben wir nun im Falle der Schwefelverbrennung, ebenso wie im Falle der Phosphorverbrennung, die Erscheinung des Restdrucks.

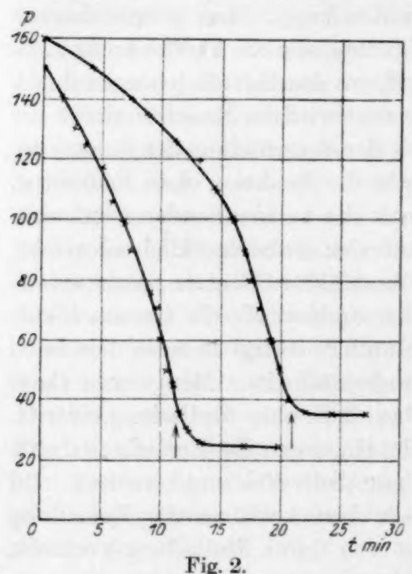


Fig. 2.

Bei einem Druck $p > p_{\min}$ geht die Verbrennung schnell vor sich, bei $p < p_{\min}$ hört die Reaktion vollständig auf.

Die Geschwindigkeit der Reaktion bei den Drucken die den Restdruck übertreffen, ist beinahe unabhängig vom Druck.

Diese Geschwindigkeit variiert von einem Experiment zum anderen. Dies alles lässt uns vermuten, dass die von uns gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in Wirklichkeit durch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels bestimmt wird.

Wenn die Produkte der Reaktion nicht genügend schnell in der von flüssiger Luft gekühlten Falle kondensieren können (z. B. wenn das Verbindungsrohr zwischen dem Reaktionsgefäss und der Falle eng und lang ist), so nimmt die Geschwindigkeit mit der Zeit ab und die Kurven haben einen ganz anderen Verlauf. Das Leuchten ist sehr schwach und oft bleibt es sogar gänzlich aus.

Es sei aber bemerkt, dass diese statische Methode uns kaum die Grösse des Restdrucks genau zu berechnen erlaubt. Von einem Experi-

ment zum anderen ändert sich die Grösse des Restdruckes um 50% und wir können nicht mit Sicherheit behaupten, dass das zurückbleibende Gas eben Sauerstoff und nicht irgendein anderes ihm beigemischtes Gas ist.

Aus diesen Gründen wurden die neuen Versuche im durchströmenden Sauerstoff ausgeführt, wobei man mittels der Hähne *A* und *B* im für die Reaktion bestimmten Gefässe einen willkürlichen Sauerstoffdruck aufrecht halten konnte. Bei der schrittweisen Verminderung des Druckes des durchströmenden Sauerstoffs wächst zunächst die Intensität des Leuchtens (wie oben erwähnt) an; später aber, wenn der Druck sich dem Restdruck nähert, wird das Leuchten allmählich geschwächt und löscht nicht plötzlich aus, wie in den früher beschriebenen Versuchen (Kurve 1 und 2).

Daraus folgt, dass jede subjektive Bestimmung des Druckes, bei dem das Leuchten verschwindet, grossen Bedenken unterworfen ist. Es bereitet aber keine Schwierigkeit eine objektive Methode zu finden. Man muss folgenderweise verfahren: wenn bei Anwesenheit eines schwachen Leuchtens der Hahn *B* geschlossen und der Sauerstoffdruck im Apparat allmählich erhöht wird, flammt das Leuchten auf; wenn aber der Druck des durchströmenden Gases unter dem Restdruck liegt, so ruft eine Druckerhöhung kein Leuchten hervor. Dieses Verfahren erlaubt die untere Druckgrenze objektiv zu finden. Durch die Anwendung der Durchstrommethode wurden ganz bestimmte eindeutige Werte für den Restdruck erhalten. In der folgenden Tabelle sind einige bei 80° C erhaltene Werte angegeben.

p_{min} in mm *Hg*	Licht beim Einlassen von O_2
0·13	keins
0·23	Licht
0·16	keins
0·23	Licht
0·16	keins
$0{\cdot}16 < p_{min}$	$< 0{\cdot}23$

Der Vergleich beider (der statischen und der dynamischen) Methoden zur Messung des minimalen Druckes, wurde in demselben Apparat ausgeführt, an dem sämtliche Werte mit der Methode des durchströmenden Gases gemessen wurden. Die mit diesem Apparat erhaltenen Resultate zeichneten sich durch eine grosse Reproduzier-

barkeit aus. Wir glauben, dass diese Eigentümlichkeit durch den Umstand erklärt werden könnte, dass bei der Methode des durchströmenden Gases die Produkte der Reaktion fortwährend entfernt werden. An Apparaten, mit denen wir sehr zahlreiche Experimente nach der statischen Methode ausführten, erhielten wir zuletzt ganz unbestimmte und sonderbare Resultate, die auf eine Nebenwirkung der Reaktionsprodukte zurückgeführt werden können.

Das Experiment wurde in folgender Weise ausgeführt: Zunächst ermittelte man den Wert des minimalen Druckes nach der Methode des durchströmenden Sauerstoffs. Dabei ergab sich $p_{\min}$ als in den

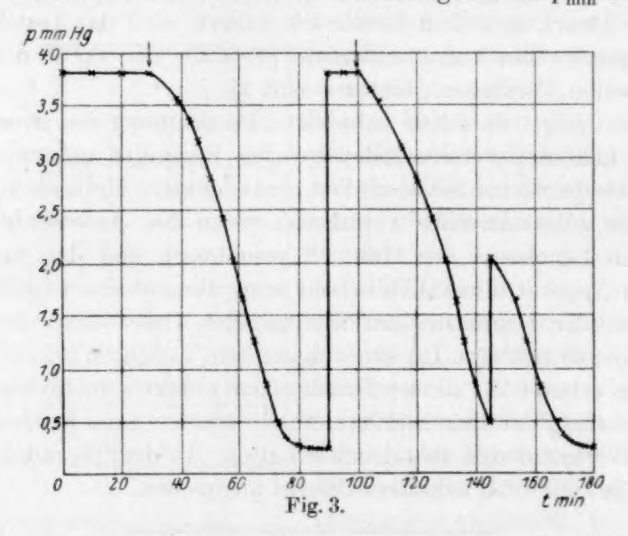


Fig. 3.

Grenzen zwischen $0{\cdot}23 < p_{\min} < 0{\cdot}30$ mm *Hg* gelegen. Darauf liess man Sauerstoff bei einem Druck von 3·7 mm *Hg* in den Apparat. Nun wurde der Hahn *A* geschlossen, das Probierglas in flüssige Luft gesteckt. Dabei beobachtete man am Schwefelsäuremanometer und am McLeod-Manometer das allmähliche Sinken des Druckes wegen der Verbrennung des Sauerstoffs, ganz in derselben Weise wie bei den hier am Anfang beschriebenen Versuchen. Auf der Fig. 3 sind die erhaltenen Resultate aufgezeichnet. Nachdem Sauerstoff eingelassen wurde, konnte während einer halben Stunde nicht die geringste Änderung des Druckes festgestellt werden. Darauf (nachdem eine halbe Stunde vergangen war) wurde eine Entladung durchgelassen, sofort flammte das Leuchten auf und die Reaktion begann. Nach 80 Minuten beim Sauerstoffdruck von 0·25 mm *Hg* hörte die Reaktion auf

und während 10 Minuten konnte man am McLeod-Manometer nicht die geringste Druckänderung bemerken (Restdruck). Darauf wurde Sauerstoff in den Apparat eingelassen, bis der Druck wieder 3·7 mm *Hg* betrug. Während 10 Minuten zeigte sich am Manometer gar keine Änderung des Druckes. Dann wurde wieder eine Entladung durchgelassen und wieder wurde sowohl das Leuchten als auch die Reaktion beobachtet. Als der Druck im Apparat bis 0·5 mm *Hg* gelangte, liess man eine neue Portion des Sauerstoffs bis zu einem Druck von 2 mm *Hg*. Jetzt flammte, wie zu erwarten war, das Leuchten wieder auf und zwar ohne jegliche Entladung und die Reaktion begann. Der Minimaldruck bei dem dieser Prozess wieder aufhörte, war praktisch derselbe und betrug 0·26 mm *Hg*. Diese Übereinstimmung der Resultate zeigt, dass der Restdruck de facto den Sauerstoffdruck darstellt und nicht den Druck der zum O_2 zugemischter fremder Gase. Dieser letzte Umstand wird besonders ausdrücklich dadurch bewiesen, dass die auf diesem Wege erhaltenen Restdruckwerte mit denen nach der dynamischen Methode erhaltenen übereinstimmen. Die Werte nämlich $p_{\min} = 0{\cdot}25$ bis 0·26 mm *Hg* genügen der Ungleichung $0{\cdot}23 < p_{\min} < 0{\cdot}3$. Wir sehen also, dass hier beide Methoden dieselben Werte liefern, wenn nur die Arbeit unter besonderen Vorsichtsmassnahmen ausgeführt wird.

Betrachten wir jetzt die Frage nach der Abhängigkeit des O_2-Restdruckes von dem Schwefeldruck.

Diese Abhängigkeit ergibt sich als identisch mit der im Falle des Phosphors. Der Restdruck des O_2 wächst, wenn der Druck des Schwefeldampfes sich verringert. Der Druck des Schwefeldampfes wurde durch eine Erwärmung des Gefässes *E* mittels eines Ofens reguliert. Was aber den absoluten Wert des Druckes der Schwefeldämpfe anbetrifft, so stösst seine Bestimmung auf unüberwindliche Schwierigkeiten, weil der Restdruck im durchströmenden Sauerstoff gemessen wurde. (Nur die letztgenannte Methode erlaubte ganz stabile und reproduzierbare Zahlen zu erhalten.) In der nächstfolgenden Tabelle sind die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte des Restdruckes angeführt.

$t°$ C	$p_{\min}$ in mm *Hg*
53	0·28
70	0·2
80	0·14
90	0·36?

Der Restdruck im Falle der Schwefelverbrennung (im Gegensatz zu dem Prozess der Phosphorverbrennung) ist augenscheinlich unabhängig von den Beimischungen inaktiver Gase und von dem Durchmesser des Gefässes. Wahrscheinlich hängt dieses Ergebnis mit dem Umstand zusammen, dass der Restdruck des Sauerstoffs im Falle der Schwefelverbrennung relativ gross ist (die Anzahl der Zusammenstösse der aktiven Zentren auf ihrem Wege bis zur Wand ist gross genug, damit sich die Reaktion sogar bei kleinen Gefässdimensionen vollziehen kann). Allerdings haben wir in dieser Richtung nur wenige Experimente durchgeführt in zylindrischen Gefässen von 1 cm und 5 cm Durchmesser, in reinem Sauerstoff und in Luft.

Ferner war es interessant festzustellen, in welchem Grade sich der Restdruck von dem kritischen Druck (bei welchem die Entzündung mittels der Entladung auftritt) unterscheidet.

Es zeigte sich, dass hier, wie im Falle des Phosphors, die beiden Werte sich nur wenig unterscheiden. Der kritische Druck wurde folgendermassen bestimmt: Im Apparat wurden verschiedene Sauerstoffdrucke hergestellt und dann die Entladung durchgelassen; wenn nun das Leuchten nicht beobachtet werden konnte, so wurde sein Vorhandensein durch eine Vergrösserung des Sauerstoffdruckes im Apparat geprüft. Wird nämlich der Sauerstoffdruck vergrössert, so leuchtet die früher unsichtbar gebliebene Verbrennung hell auf; hatte aber der Funken keine Entzündung hervorgerufen, so wird auch bei Vergrösserung des Druckes gar kein Leuchten beobachtet. Zu bemerken ist, dass wegen der endlichen Lebensdauer der aktiven Zentren, zwischen dem Durchlassen der Entladung und diesen Versuchen mit der Vergrösserung des Sauerstoffdruckes ein gewisser Zeitintervall (ungefähr 1 Minute) existieren muss. Wenn man nämlich den Sauerstoffdruck unmittelbar nach der Entladung anwachsen lässt, so kann die Entzündung auch bei den Drucken eintreten, die weit unterhalb des kritischen Druckes liegen.

3. Maximaler Druck.

Es gibt ja ausser dem minimalen (Restdruck) auch einen maximalen Sauerstoffdruck, d. h. einen Druck, bei dessen Überschreiten weder die Entzündung noch die Verbrennung hervorgerufen werden kann. Aus dem Vorhandensein dieser oberen Druckgrenze ist wahrscheinlich der Umstand zu erklären, dass die Verbrennung des Schwefels bei niedrigen Temperaturen bisher noch nicht beobachtet worden ist. Diese obere

Druckgrenze beträgt bei 53° C nur 10 mm *Hg*, bei 80° C beträgt sie 20 bis 30 mm *Hg*, bei 100° C schon 60 bis 90 mm *Hg*; es kann behauptet werden, dass sie bei 285° C den Atmosphärendruck erreicht.

Durch die Beimischung eines neutralen Gases wird nun die obere Grenze des partialen Sauerstoffdruckes stark verringert. So beträgt z. B. der maximale Druck für Luft 60 mm (Partialdruck des O_2 12 mm), anstatt 30 mm für den reinen Sauerstoff ($t = 80°$ C).

Die Versuche zur Bestimmung des Maximaldruckes wurden folgenderweise ausgeführt: In den Apparat wurde Sauerstoff eingelassen, bis ein gewisser Druck sich einstellte. Schickte man dann eine Entladung hindurch, so wurde ein Leuchten beobachtet (bei diesen Drucken tritt das Leuchten zuerst im ganzen Raume auf, darauf geht es auf die Schwefeloberfläche über). Wenn das Leuchten nicht wahrzunehmen ist, so wird durch das Evakuieren des Gefässes sein Vorhandensein geprüft. Wenn es vorhanden ist, so wird beim Evakuieren das Leuchten hell aufleuchten. Wegen der endlichen Lebensdauer der aktiven Zentren muss man eine Zeit lang zwischen dem Durchgang der Entladung und dem Evakuieren abwarten.

Dergleiche Experimente können auch auf eine andere Weise ausgeführt werden. Wenn man den Schwefeldampf bei einem Druck anzündet, der niedriger als der Maximaldruck ist und darauf den Sauerstoffdruck allmählich vergrössert, so wird das Leuchten mehr und mehr an die Schwefeloberfläche angedrückt und wird schwächer. Bei einem bestimmten Druck löscht es vollständig aus und leuchtet dann auch nicht mehr auf, während das Gefäss ausgepumpt wird.

4. Schlussfolgerungen.

1. Schwefeldampf (wie auch Phosphordampf) vermögen nur in einem ganz bestimmten Intervall des Druckes von Sauerstoff zu verbrennen. Dieses Intervall wechselt bei Steigerung der Temperatur, die ihrerseits den Druck des Schwefeldampfes bestimmt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist vom Sauerstoffdruck unabhängig, scheint vielmehr von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels bestimmt zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst ist wahrscheinlich sehr gross. Bei Drucken die kleiner als der „Restdruck“, oder grösser als die obere Grenze des Druckintervalls sind, findet die Reaktion praktisch überhaupt nicht statt.

Die Anwesenheit der beiden Initialdrucke kann dadurch erklärt werden, dass die Grösse α [die mittlere Anzahl der neuen Zentra

(der aktivierten Moleküle) die infolge einer Elementarreaktion gebildet werden] eine derartige Funktion vom Drucke darstellt, dass $\alpha < 1$ wird bei $p > p_{\max}$ und $p < p_{\min}$.

2. Als aktive Zentren bei der Reaktion der Schwefeloxydation müssen entweder Ozonmoleküle oder wahrscheinlich Sauerstoffatome angesehen werden. Die Anzahl solcher sich spontan (durch die Wärmebewegung) bildender Zentra ist bei niedrigen Drucken und Temperaturen winzig klein. Sie reicht nicht aus zur Ausbildung des Verbrennungsprozesses. Deshalb wird auch überhaupt keine spontane Entzündung und keine dunkele Reaktion der Schwefeldämpfe bei niedrigen Sauerstoffdrucken beobachtet, obgleich $p < p_{\max}$ und $p > p_{\min}$ ist. Es genügt aber dem Sauerstoff eine sehr kleine Ozonmenge beizumischen und die Entzündung bricht aus. Diese Tatsache spricht noch deutlicher, als die Tatsache der Existenz des Restdruckes dafür, dass es wirklich notwendig ist in die chemische Kinetik die Vorstellung von Reaktionsketten einzuführen. Zugleich gibt diese Erscheinung die Anhaltspunkte zur theoretischen Behandlung einiger Erscheinungen der homogenen Katalyse (der Rolle von Feuchtigkeitsspuren).

Zusammenfassung.

Wie bei der Oxydation des Phosphordampfes gibt es auch bei der Oxydation des Schwefels eine untere (und eine obere) Druckgrenze, innerhalb deren ausschliesslich die Reaktion statthat. Die Erscheinung wird nach verschiedenen Richtungen verfolgt und im Sinne der Theorie der Reaktionsketten gedeutet.

Leningrad, Physikalisch-technisches Laboratorium. Physikal.-chem. Abt.
Mai 1928.